

## PCT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing</b> (day/month/year) 09 October 2000 (09.10.00)	
<b>International application No.</b> PCT/FI00/00018	<b>Applicant's or agent's file reference</b> PPC10927/UH
<b>International filing date</b> (day/month/year) 12 January 2000 (12.01.00)	<b>Priority date</b> (day/month/year) 27 January 1999 (27.01.99)
<b>Applicant</b> MÄKI, Juhani, Ilpo, Tapio	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

14 August 2000 (14.08.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<b>The International Bureau of WIPO</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	<b>Authorized officer</b> Charlotte ENGER Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	--

# PATENT COOPERATION TREATY

# PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference PPC10927/UH	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FI00/00018	International filing date ( <i>day/month/year</i> ) 12.01.2000	Priority date ( <i>day/month/year</i> ) 27.01.1999
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC <sub>7</sub> A 23 L 1/237		
Applicant Mäki, Juhani Ilpo Tapio		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand  14.08.2000	Date of completion of this report  11.06.2000
Name and mailing address of the IPEA/SE Patent- och registreringsverket      Telex Box 5055                                      17978 S-102 42 STOCKHOLM                      PATOREG-S Facsimile No. 08-667 72 88	Authorized officer  Eva Johansson/EÖ Telephone No. 08-782 25 00

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FI00/00018

**Supplemental Box**

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: V

The claimed salt disclosed in claims 1-12 is known from the cited document. The limitation of the salt as a physiological food salt does not matter in a product claim when the product by itself is known.

The process in claim 18 lacks inventive step according to what is known from the cited documents.

The cited documents D4, D5 and D6 relate to the general state of the art and are not considered to be of particular relevance.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FI00/00018

## I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:\*☒ the international application as originally filed☐ the description:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

☐ the claims:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement) under article 19

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

☐ the drawings:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

☐ the sequence listing part of the description:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.These elements were available or furnished to this Authority in the following language english which is:☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).☒ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3).3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:☐ contained in the international application in written form.☐ filed together with the international application in computer readable form.☐ furnished subsequently to this Authority in written form.☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:☐ the description, pages \_\_\_\_\_☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_☐ the drawings, sheet/fig \_\_\_\_\_5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2 (c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item I and annexed to this report.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FI00/00018

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	<u>1-12, 18</u>	YES
	Claims	<u>13-17</u>	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	<u>1-18</u>	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	<u>1-18</u>	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations (Rule 70.7)**

The claimed invention relates to a physiological food salt product containing an alkaline earth metal component. The salt contains one or more hydrate forms of magnesium ammonium chloride and/or calcium ammonium chloride, or a combination of the metals. The invention also relates to the use of the salt and a process for its preparation.

The following documents are cited in the search report:

D1) GB351845 A  
D2) JP 56061981, A, abstract  
D3) DE 1567937 A  
D4) JP 47027195, A, abstract  
D5) WO 8809131 A1  
D6) WO 9000522 A1

D1 relates to a process for the preparation of ammonium or potassium carnallite. This is obtained by using the mother liquors, which are obtained from their productions, and stirring them together with crystallised magnesium chloride-hexa-hydrate and ammonium chloride whereby ammonium or potassium carnallite is crystallised.

Thus, the claimed process in claims 13-17 is known from the cited document.

D2 relates to a composition containing hygroscopic magnesium ammonium chloride as food freshness.

D3 relates to a process for the preparation of ammonium carnallite containing magnesium chloride, ammonium chloride, potassium chloride and calcium chloride and water (refer in particular to the examples and the claims).

.../...

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INFORMATION CONCERNING ELECTED  
OFFICES NOTIFIED OF THEIR ELECTION

(PCT Rule 61.3)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TAMPEREEN PATENTTITOIMISTO OY  
Hermiankatu 6  
FIN-33720 Tampere  
FINLANDEDate of mailing (day/month/year)  
09 October 2000 (09.10.00)Applicant's or agent's file reference  
PPC10927/UH

## IMPORTANT INFORMATION

International application No.  
PCT/FI00/00018International filing date (day/month/year)  
12 January 2000 (12.01.00)Priority date (day/month/year)  
27 January 1999 (27.01.99)Applicant  
MÄKI, Juhani, Ilpo, Tapio

1. The applicant is hereby informed that the International Bureau has, according to Article 31(7), notified each of the following Offices of its election:

AP : GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW  
 EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE  
 National : AU, BG, CA, CN, CZ, DE, IL, JP, KP, KR, MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SE, SK, US

2. The following Offices have waived the requirement for the notification of their election; the notification will be sent to them by the International Bureau only upon their request:

EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM  
 OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG  
 National : AE, AL, AM, AT, AZ, BA, BB, BR, BY, CH, CR, CU, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
 GM, HR, HU, ID, IN, IS, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MW, MX, PT, SD,  
 SG, SI, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

3. The applicant is reminded that he must enter the "national phase" **before the expiration of 30 months from the priority date** before each of the Offices listed above. This must be done by paying the national fee(s) and furnishing, if prescribed, a translation of the international application (Article 39(1)(a)), as well as, where applicable, by furnishing a translation of any annexes of the international preliminary examination report (Article 36(3)(b) and Rule 74.1).

Some offices have fixed time limits expiring later than the above-mentioned time limit. For detailed information about the applicable time limits and the acts to be performed upon entry into the national phase before a particular Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The entry into the European regional phase is postponed **until 31 months from the priority date** for all States designated for the purposes of obtaining a European patent.

The International Bureau of WIPO  
 34, chemin des Colombettes  
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

Charlotte ENGER



Telephone No. (41-22) 338.83.38

# RECORD COPY

1/4

## PCT REQUEST

PPC10927/UH

Original (for SUBMISSION) - printed on 11.01.2000 04:11:20 PM

0	<b>For receiving Office use only</b>	
0-1	International Application No.	PCT/FI 00 / 000 18
0-2	International Filing Date	12 JAN 2000 ( 12. 01. 00 )
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	The Finnish Patent Office PCT International Application
0-4	<b>Form - PCT/RO/101 PCT Request</b>	
0-4-1	Prepared using	PCT-EASY Version 2.90 (updated 15.12.1999)
0-5	<b>Petition</b> The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	<b>Receiving Office (specified by the applicant)</b>	National Board of Patents and Registration (Finland) (RO/FI)
0-7	<b>Applicant's or agent's file reference</b>	PPC10927/UH
I	<b>Title of invention</b>	PHYSIOLOGICAL FOOD SALT PRODUCT
II	<b>Applicant</b>	
II-1	This person is:	applicant and inventor
II-2	Applicant for	all designated States
II-4	Name (LAST, First)	MÄKI, Juhani, Ilpo, Tapio
II-5	Address:	Vanha Pälkäneentie 157 FIN-36570 KAIVANTO Finland
II-6	State of nationality	FI
II-7	State of residence	FI
IV-1	<b>Agent or common representative; or address for correspondence</b> The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	agent
IV-1-1	Name	TAMPEREEN PATENTTITOIMISTO OY
IV-1-2	Address:	Hermiankatu 6 FIN-33720 TAMPERE Finland
IV-1-3	Telephone No.	+358-3-288 6111
IV-1-4	Facsimile No.	+358-3-288 6262
IV-1-5	e-mail	tampat@patentti.elisa.fi

## PCT REQUEST

PPC10927/UH

Original (for SUBMISSION) - printed on 11.01.2000 04:11:20 PM

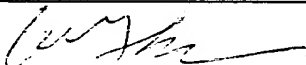
<b>V</b>	<b>D signati n f States</b>	
<b>V-1</b>	Regional Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	<p><b>AP:</b> GH GM KE LS MW SD SL SZ TZ UG ZW and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT</p> <p><b>EA:</b> AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT</p> <p><b>EP:</b> AT BE CH&amp;LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT</p> <p><b>OA:</b> BF BJ CF CG CI CM GA GN GW ML MR NE SN TD TG and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT</p>
<b>V-2</b>	National Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	<p><b>AE</b> AL AM AT (patent and utility model) AU AZ BA BB BG BR BY CA CH&amp;LI CN CR CU CZ (patent and utility model) DE (patent and utility model) DK DM EE (patent and utility model) ES FI (patent and utility model) GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK (patent and utility model) SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW</p>
<b>V-5</b>	<b>Precautionary Designation Statement</b> In addition to the designations made under items V-1, V-2 and V-3, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) of the State(s) indicated under item V-6 below. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit.	
<b>V-6</b>	<b>Exclusion(s) from precautionary designations</b>	<b>NONE</b>
<b>VI-1</b>	<b>Priority claim of earlier national application</b>	
VI-1-1	Filing date	27 January 1999 (27.01.1999)
VI-1-2	Number	990145
VI-1-3	Country	FI



## PCT REQUEST

PPC10927/UH

Original (for SUBMISSION) - printed on 11.01.2000 04:11:20 PM

<b>VI-2</b>	<b>Priority document request</b> The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s):	<b>VI-1</b>	
<b>VII-1</b>	<b>International Searching Authority Chosen</b>	<b>Swedish Patent Office (ISA/SE)</b>	
<b>VIII</b>	<b>Check list</b>	number of sheets	electronic file(s) attached
VIII-1	Request	<b>4</b>	-
VIII-2	Description	<b>20</b>	-
VIII-3	Claims	<b>3</b>	-
VIII-4	Abstract	<b>1</b>	<b>ppc10927.txt</b>
VIII-5	Drawings	<b>2</b>	-
VIII-7	<b>TOTAL</b>	<b>30</b>	
	<b>Accompanying items</b>	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
VIII-8	Fee calculation sheet	✓	-
VIII-16	PCT-EASY diskette	-	<b>diskette</b>
VIII-17	Other (specified):	<b>copy of Office Action</b>	-
VIII-18	Figure of the drawings which should accompany the abstract	<b>1</b>	
VIII-19	Language of filing of the international application	<b>Finnish</b>	
<b>IX-1</b>	<b>Signature of applicant or agent</b>		
IX-1-1	Name	<b>TAMPEREEN PATENTTITOIMISTO OY</b>	
IX-1-2	Name of signatory	<b>Unto Hakola</b>	

## FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

<b>10-1</b>	<b>Date of actual receipt of the purported international application</b>	<b>12 JAN 2000</b>	<b>(12-01-2000)</b>
<b>10-2</b>	<b>Drawings:</b>		
10-2-1	Received		
10-2-2	Not received		
<b>10-3</b>	<b>Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application</b>		
<b>10-4</b>	<b>Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)</b>		
<b>10-5</b>	<b>International Searching Authority</b>	<b>ISA/SE</b>	
<b>10-6</b>	<b>Transmittal of search copy delayed until search fee is paid</b>	<b>X</b>	

**PCT REQUEST**

PPC10927/UH

Original (for **SUBMISSION**) - printed on 11.01.2000 04:11:20 PM**FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY**

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	08 FEBRUARY 2000	( 08.02.00 )
------	---	------------------	--------------

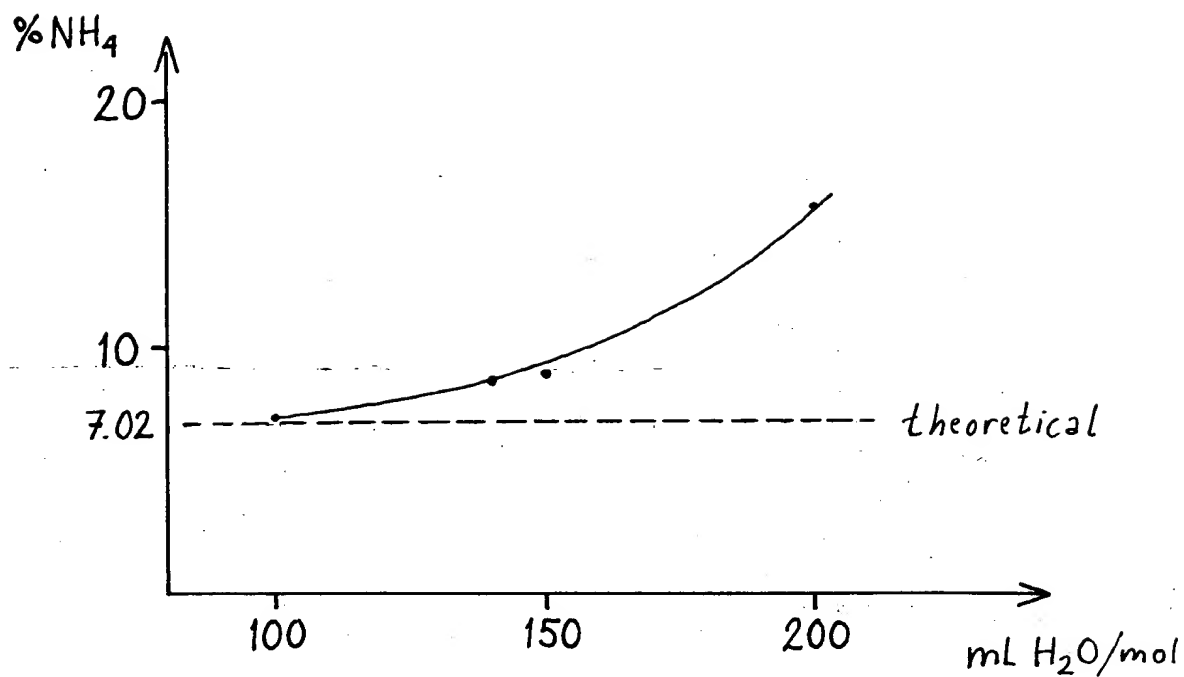


Fig. 1

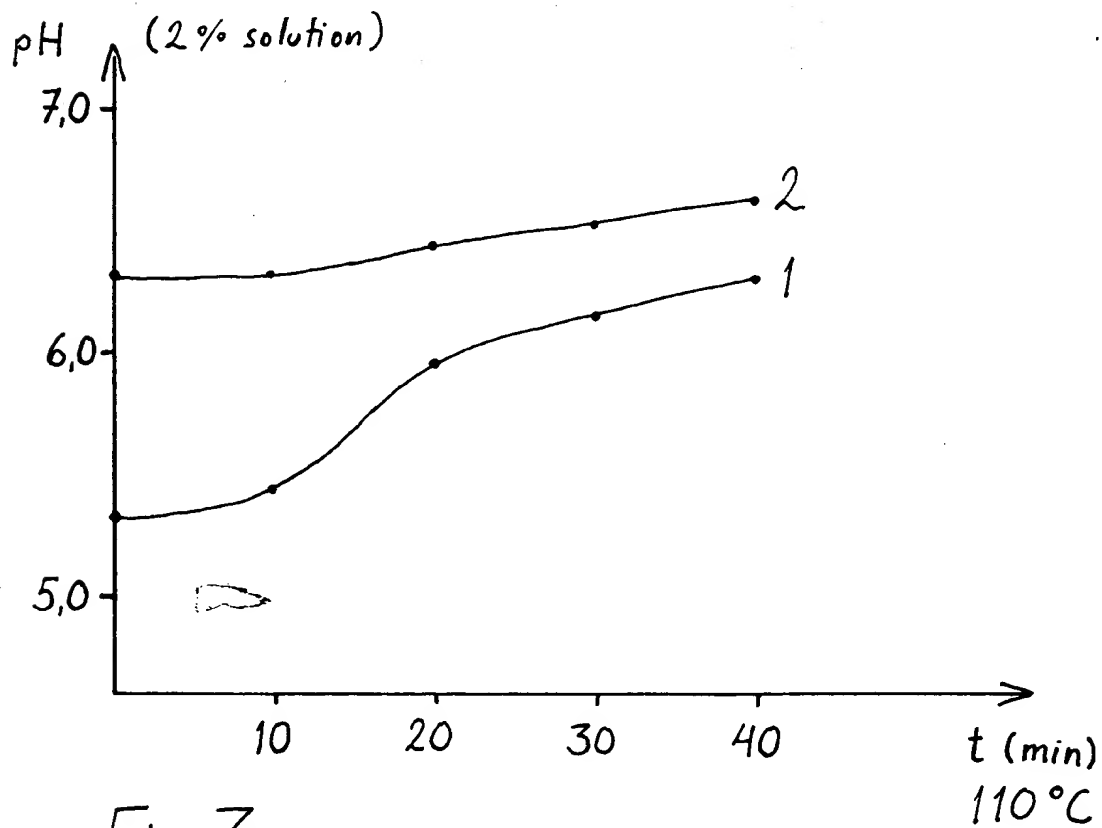


Fig. 3

2/2

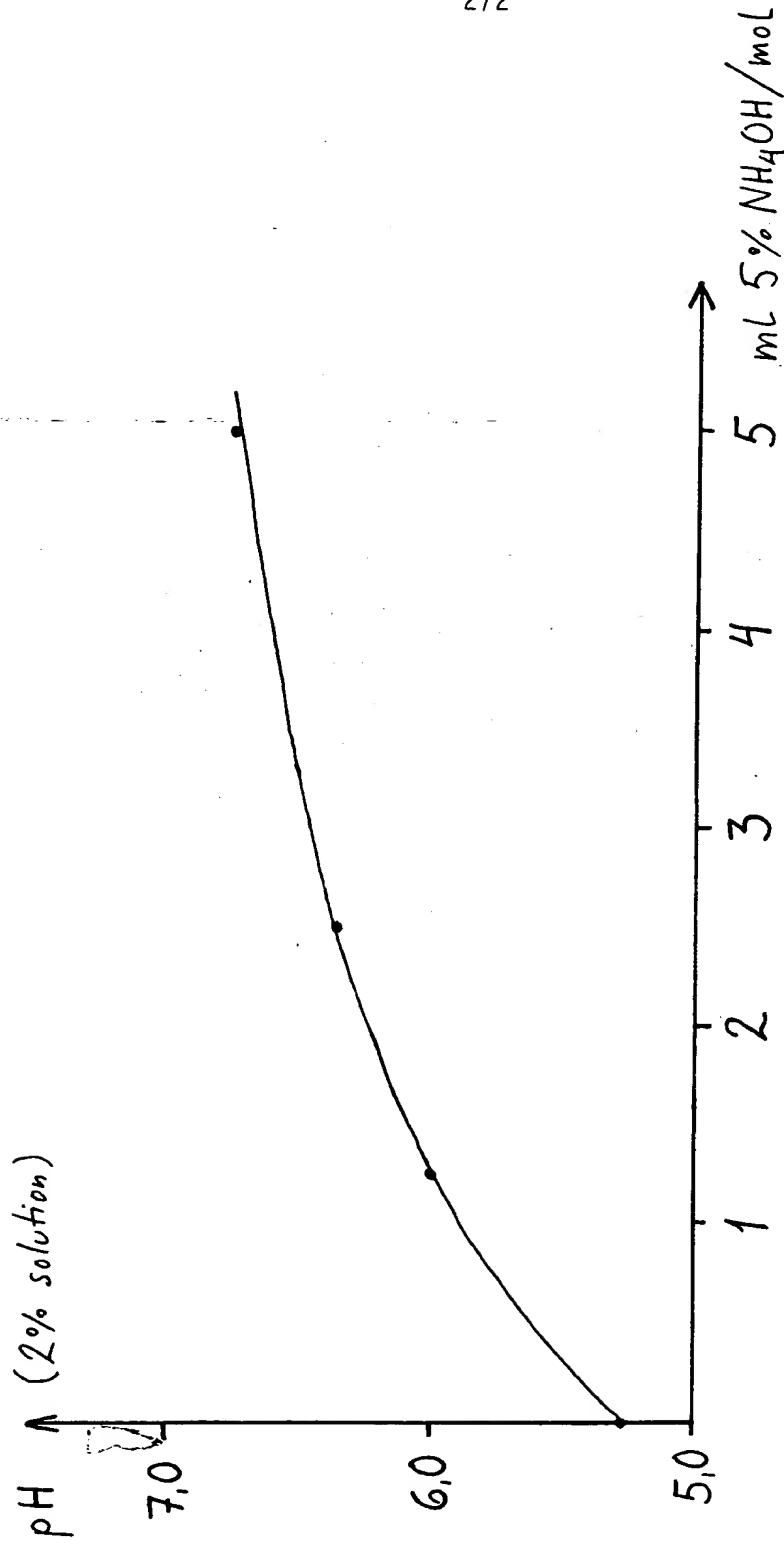


Fig. 2

## Ravintofysiologinen suolatuote ja sen käyttö

Esillä oleva keksintö koskee pääasiassa mineraaleista koostuvaa fysiologista ravintosuolatuotetta, jonka formulaatiossa maa-alkalimetallikomponentti tai -komponentit on saatettu maultaan ja hygroskooppisuudeltaan hyväksytyyn, tarkoituksenmukaiseen muotoon. Keksintö koskee myös menetelmän mukaisesti valmistetun suolatuotteen käyttöä.

- 10 Eri yhteyksissä tapahtuvassa ruoka-aineiden valmistamisessa, säilömisessä tai maustamisessa on ravintosuolatuotteiden käyttöön liittyen nykyisin tärkeänä tavoitteena välttää keittosuolan eli natriumkloridin NaCl liiallista sisällyttämistä ruokatuotteen formulaatioon. Syynä tähän pyrkimykseen on selvästi dokumentoitu NaCl:n haitallisuus ihmisen terveydelle. Kun länsimaissa ihmisen päivittäiseksi NaCl:n käytöksi on arvioitu 170 meq (9,9 g), on verenpainetautiin sairastuneisuus ja sydäninfarkti-  
15 kuolleisuus yleistä vielä nautittaessa 100 meq:n (5,8 g) päivittäisiä annoksia. Kun päivittäinen annos on alle 50 meq (2,9 g), on sairastuvuus todettu alhaiseksi. Näin ollen päivittäisen NaCl:n saannin suositeltavana ylärajana voidaan pitää edellä mainittua arvoa 50 meq/vrk.

- Magnesiumin Mg on päivittäisinä annoksina eri yhteyksissä todettu laskevan verenpainetta. Magnesiumin RDA-arvoksi (Recommended Dietary Allowance) ilmoitetaan 4,5 mg/kg/vrk, josta saadaan laskennallisesti 350-400 mg/vrk aikuiselle miesväestölle ja naisille vastaavasti 280-300 mg/vrk. Edellä mainituista syistä on syntynyt voimakas tarve kehittää keittosuolan vastike tai muunnelma, joka fysiologisten suositusarvojen lisäksi täyttää ruokasuolatuotteelle asetettavat muut vaatimukset, joista mainittakoon maku, ja yleisimmässä käyttömuodossaan helppo siroteltavuus.

- Kalsiumin, Ca RDA-arvoksi ilmoitetaan aikuiselle väestölle 800—1200 mg/vrk. Vaikka kalsiumin saanti on usein riittävää etenkin käytettäessä maitotuotepohjaista ruokavaliota, voidaan kalsiumin sisällyttämistä ruokasuolaan pitää tarkoituksenmukaisena, esim. raskauden aikana tai kasvuiässä esiintyvän lisääntyneen Ca-tarpeen johdosta.

Fysiologisesti riittävien maa-alkalipitoisuuksien liittäminen ravintosuola-formulaatioihin on osoittautunut käytännössä pulmalliseksi lähinnä siksi, että muut suolat kuin kloridit (sulfaatit, fosfaatit, karbonaatit ym.) eivät  
5 juuri tule kysymykseen fysiologisen soveltumattomuutensa, karvaan makunsa ja/tai huonoliukoisuutensa takia.

Kun ravintosuolaan lisätään valmistusprosessin yhteydessä maa-alkalimetalliklorideja, on kuitenkin tyydyttävällä tavalla ratkaistava  
10 niiden voimakas hygroσκοoppisuus, millä tarkoitetaan tuotteen vettymistä pumusta ilman kosteuden vaikutuksen alaisena. Kyseisten kloridien maku on lisäksi sellaisenaan pistävän suolamainen ja siten liaksi poikkeava NaCl:n mausta.

15 Samat ominaisuudet pätevät luonnon suolakerrostumissa esiintyvään karnalliittiin,  $\text{MgCl}_2 \times \text{KCl} \times 6\text{H}_2\text{O}$ , joka tavallisesti sisältää kersaostuneena sellaisia määriä bromideja, ettei sen ravinto-fysiologinen käyttö sellaisenaan tule kysymykseen.

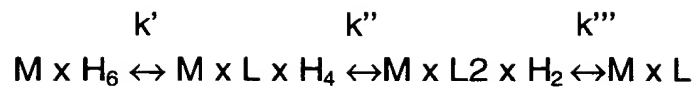
20 Keksintöön liittyvää tekniikan tasoa tarkasteltaessa havaitaan, että ruo-  
kasuolatuotteiden kehittäminen on viime aikoina kohdistunut kaliumia K tai kaliumia ja magnesiumia K ja Mg sisältäviin tuotteisiin, joissa päätarkoi-  
tuksena on ravinnon mukana nautitun natriumin Na vähentäminen ja kaupallisen hyödyllisyyden pääkriteerinä tuotteen hyväksyttävissä oleva  
25 maku. Niinpä on tuotu julki menetelmiä sellaisten NaCl - KCl -  $\text{MgCl}_2$  -  
suolaseosten valmistamiseksi, joissa  $\text{MgCl}_2$  tai sen luonnollista karnalliittia jäljittelevä kaliumkaksoissuola suojataan ilmankosteudelta  
alkalimetallikloridien avulla. Näitä aiheita sivuavina on mainittava kaksi  
30 patenttihakemusta, WO A1 92/16117 (A23L 1/237) ja WO A1 92/18668 (A23L 1/237). Näistä edellisessä esitetään menetelmä suolan  
hygroσκοoppisen komponentin päällystämiseksi ei-hygroσκοoppisella materiaaalilla. Jälkimmäinen patenttihakemus esittää NaCl-K/Mg-suolo-  
jen käsittelytavan, joka käsittää suoloista valmistetun liuoksen pikakuivauksen ja tähtää stabiiliin monikomponenttisen suolaseoksen  
35 aikaansaamiseen.

Patenttihakemuksessa WO 90/00522 (A23L 1/237) on kuvattu synteettinen menetelmä karnalliittia jäljittelevän suolan valmistamiseksi ravintosuolatuotetta varten haihduttamalla kuiviin liuos, joka sisältää ekvivalenteissa suhteissa kaliumkloridia ja magnesiumkloridia ja lämpökäsittelmällä saatua haihdutusjäännöstä tuotteen stabiloimiseksi. Kattilakiven kaltaisten kerrostumien irrottaminen haihdutuslaitteistosta on kuitenkin teollisesti epäkäytännöllistä, eikä menetelmää siten voida toteuttaa jatkuvana prosessina. Menetelmää koskevissa tarkistustutkimuksissa on lisäksi todettu, että esimerkiksi pyöröhaihduttimen avulla saatu kuivattu haihdutusjäännös on yhtä hygroskooppinen kuin luonnon karnalliitti ja että lämpökäsittelyn seurauksena tuotteesta poistuu kloorivetyä, minkä seurauksena tuotteen vesiliukoisuus, liuoksen pH ja siten sen maku muuntuvat epäedulliseen suuntaan.

Keksintöä sivuavana on lisäksi mainittava patenttihakemus WO 88/09131 (A23L 1/237), jossa esitetty suolakorvike sisältää 50% vapaa-  
ta ammoniumkloridia  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mekaanisesti seostettuna tuotteen happa-  
muutta säätevien fosfaattien ja sokerin kanssa. Formulan mukaisen  
tuotteen jatkuva käyttö saattaa kuitenkin olla fysiologisesti arvelutta-  
vaa, koska laskennallinen ammoniumpitoisuus nousee tällöin tasolle  
16,8 %.

Lähellä keksintöön liittyvää tekniikkaa on edelleen mainittava kaksi suomalaista patenttihakemusta, nro 961229 ja nro 970323, sekä jäl-  
kimmäiseen liittyvä kansainvälinen hakemus WO 98/32343 (A23L  
1/237), joissa maa-alkalimetalliklorideista muodostetaan hygroskoop-  
pisuuden poistamiseksi aminohappokompleksi erityisesti glysiinin  
kanssa, joka on myös yksinkertaisin aminohappo. Tarkasteltaessa  
lähemmin patenttien sisältämää tekniikkaa on kuitenkin havaittu, että  
patenttien tavoitteet eivät ole kuvatussa määrin saavutettavissa  
seuraavista syistä.

Esimerkiksi  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  muodostaa glysiinin kanssa kolme eri  
kompleksiyhdistettä, joiden on havaittu olevan tasapainossa keskenään  
seuraavan yhtälön mukaisesti:



5      $H = H_2O$       $L = \text{Glysiini}$       $M = MgCl_2$       $k = \text{tasapainovakio}$

Esimerkiksi  $MgCl_2 \cdot n$  ja glysiinin ekvivalenteilla suhteilla valmistettu yhdiste on siten tavallisesti seos, joka ei täytä hygroskooppisuuden kriteeriä korkeilla ilman kosteuspitoisuuksilla. Aminohappokomplekseja ei myöskään voida eristää linkoamalla konsentroidusta liuoksesta, vaan liuos on haihdutettava täydellisesti kuiviin, mikä tekee teollisen tuotannon hankalaksi. Lisäksi lopputuotteen maussa ja värissä näyttää tapahtuvan epäedullisia muutoksia jo lyhyellä aikavälillä mahdollisesti orgaanisen komponentin hapettumisen johdosta.

15 Minkään edellä mainitun hakemuksen mukaiset tuotteet eivät kuitenkaan täytä kaikkia edellä keksinnön tavoitteeksi asetettuja vaatimuksia. Sama pätee kaupallisesti saataviin Na-K-Mg-pöytäsuoloihin, joista esimerkkinä mainittakoon lähes identtiset tuotteet Seltin® ja Pan-suola®, joiden koostumus käsittää yhdisteitä NaCl, KCl, ja  $MgSO_4 \times 7H_2O$  (12 %) mekaanisena seoksena. Tarkasteltaessa laskennallisesti magnesiumin saantia esimerkiksi edellä mainituista kaupallisista tuotteista 20 7,5 g:n keskimääräisellä päivittäisellä käytöllä saadaan magnesiumin vuorokausiannokseksi 88 mg, mikä on edellä mainittuihin suositusarvoihin nähden täysin riittämätöntä. Kyseisissä tuotteissa hygroskooppisuus on saatu hallintaan, mutta sulfaatin haitoista, joista mainittakoon sulfaatti-ionin mahdollisesti aiheuttama kalsiumin lisääntynyt erityys, ei ole päästy eroon. Lisäksi molempien tuotteiden koostumuksessa on todettu analyytisesti ilmoitetuista poikkeavia  $MgSO_4$ -pitoisuuksia, mikä 30 johtunee pääasiassa siitä, että kyseisellä suolalla on alkalimetalliklorideista poikkeava kidemuoto ja tiheys, mikä johtaa magnesiumsulfaatin erottumiseen seoksesta.

Teknisestä kirjallisuudesta käy ilmi, että maa-alkalimetallien ammoniumkarnalliitti-tyyppejä yhdisteitä, erityisesti vastaavaa magnesiumsuolaa, on käytetty kidevedettömien maa-alkalimetallikloridien valmis-



tamiseksi pyrolyyttisellä menetelmällä teknisiä tarkoituksperiä varten, joista tärkein on magnesium-metallin elektrolyyttinen valmistus  $MgCl_2$ -sulatteesta nykyisin vanhentuneessa prosessissa, (brittiläinen patentti 351,845 vuodelta 1931 ja saksalainen hakemusjulkaisu 1 567 937 vuodelta 1970). Kyseessä olevat käyttösovellutukset eivät kuitenkaan lan-  
5 kea tämän hakemuksen lajimääritelmän piiriin, eikä kyseisissä patenttijulkaisuissa ole sivuttu valmistettujen tuotteiden hygroskooppisia ominaisuuksia.

10 Keksinnön tarkoituksena on tuoda esiin menetelmä, jolla edellä mainittu, ravintosuolojen valmistukseen liittyvät haitat voidaan poistaa ja saada aikaan haluttuja ioneja, erityisesti maa-alkalimetalliklorideja sisältävä tuote, joka täyttää riittävän vähäisen hygroskooppisuuden vaatimuksen sekä sen ohella mahdollistaa suolatuotteelle asetettavien  
15 maku- ja/tai ravintofysiologisten tavoitteiden saavuttamisen.

Em. tavoitteiden toteuttamiseksi keksinnölle on pääasiassa tunnusomaista se, mikä on esitetty oheisen patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa. Maa-alkalimetallien Mg ja Ca ammoniumkloridisuolojen  
20 avulla on mahdollista saada aikaan ravintofysiologinen suolatuote, joka sisältää toivottuja ioneja mutta jonka fysikaaliset ominaisuudet ovat samalla sopivat käytännön sovellutuksiin.

Keksinnön mukainen menetelmä fysiologisten ravintosuolojen valmistamiseksi perustuu yllättävään havaintoon siitä, että lisäämällä ammoniumkloridia maa-alkalimetallikloridia tai -klorideja sisältäviin, oleellisesti konsentroituihin liuoksiin, tavallisesti vesiliuoksiin, jotka voivat sisältää edullisesti myös kaliumkloridia ja mahdollisesti muita, lähinnä makuun vaikuttavia komponentteja ja/tai hivenaineita, saadaan etenkin magne-  
25 siumkloridin läsnäollessa karnalliitti-tyyppisiä, kiteisiä saostumia, jotka täyttävät edellä mainittu, vähäiseen hygroskooppisuuteen ja makuun liittyvät vaatimukset. Saatujen karnalliitti-tyyppisten suolojen makuun, lähinnä happamuuteen voidaan lisäksi vaikuttaa edullisesti muuntamalla emäliuoksen pH-arvoa emästen, edullisesti ammoniakkin  
30 avulla ja/tai käsittelemällä emäliuoksesta erotettua tuotetta sopivasti valituissa lämpötiloissa.

Keksintöön liittyen on edelleen yllättävästi havaittu, että ammoniumkarnalliitin, jonka kaavaksi voidaan merkitä joko  $\text{MgCl}_2 \times \text{NH}_4\text{Cl} \times 6\text{H}_2\text{O}$  tai  $\text{MgNH}_4\text{Cl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , erityisenä ominaisuutena on kyky kersaostaa emäliuoksesta hygroskooppisia klorideja kuten kalsiumkloridia  $\text{CaCl}_2$  tai kaliumkarnalliittia  $\text{MgKCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  sekakiteisiin muotoihin, joilta hygroskooppisuus puuttuu tai joiden kyseinen ominaisuus on oleellisesti vähentynyt.

10 Maa-alkalimetallien ammoniumkloridihydraattien käyttö ja modifiointi edellä kuvatulla tavalla nyt kyseessä olevan fysiologisen ravintosuola-  
tuotteen valmistamiseksi ja sen ominaisuuksien hallitsemiseksi ei käy  
ilmi tekniikan tasosta. Näinollen se on uusi keksinnöllinen oivallus.

15 Hygroskooppisten maa-alkalimetallikloridien tai niiden kaksoissuolojen  
kuten kaliumkarnalliitin sisällyttäminen siroteltaviin ravintosuola-  
tuotteisiin on aikaisemmin ollut vaikeaa tai lähes mahdotonta. Muodosta-  
malla kyseisistä suoloista kiteinen ammoniumkloridi-addukti voidaan  
nämä esteet poistaa.

20 Keksintöä ja siihen liittyvää tekniikkaa selostetaan seuraavassa lä-  
hemmin viittaamalla oheisiin graafisiin esityksiin, joissa

kuva 1 osoittaa esimerkkituotteena olevan ammoniumkarnalliitin  
25  $\text{NH}_4$ - pitoisuuden riippuvuuden emäliuoksen valmistukseen  
käytetyn veden määrästä,

kuva 2 osoittaa esimerkkituotteena olevan ammoniumkarnalliitin  
pH- arvon riippuvuuden emäliuokseen moolia kohti lisätyn  
30 5% ammoniumhydroksidin määrästä, ja

kuva 3 osoittaa lämpökäsittelyn vaikutuksen ajan funktiona kahden  
eri menetelmillä valmistetun ammoniumkarnalliittituotteen  
pH-arvoon.

35

Seuraavassa selostetaan tarkemmin keksintöön liittyvien, maa-alkali-metalleja sisältävien ravintosuolakomponenttien ominaisuuksia ja keksintöön liittyvää valmistustekniikkaa.

- 5 Keksintöön liittyvissä tutkimuksissa on yllättäen havaittu, että ammoniumkarnalliitti on valmistustavasta riippuen äärimmäisen vähän tai ei lainkaan hygroskooppinen muistuttaen tältä ominaisuudeltaan esimerkiksi kaliumkloridia. Ammoniumkarnalliitin maku on lähellä alkalimetallikloridien makua erityisesti, kun sen vesiliuoksen pH järjestetään keksintöön liittyvän valmistustekniikan avulla lähelle alkalimetallikloridien pH- arvoa. Näinollen keksintöön liittyviä magnesiumkaksoissoiloja voidaan lisätä ravintosuolaformulaatioihin helposti sellaisia pitoisuuksia, että edellä mainittu RDA- arvo on saavutettavissa. Mainittakoon vielä, että normaaleissa olosuhteissa valmistettu ammoniumkarnalliitti soveltuu lievästi happaman makunsa johdosta yksinään tai alkalimetallikloridiseosteisena tiettyjen ruoka-aineiden kuten suolakalan valmistamiseen, joka yleensä sisältää vaarallisen paljon natriumia.

- 20 Kuten aiemmin on mainittu, ammoniumkarnalliittiin voidaan helposti sisällyttää sinänsä hygroskooppisia klorideja ja saada siten aikaan tuotteita, jotka sisältävät arvokkaita mineraalikomponentteja. Tutkimuksissa on havaittu että saostettaessa ammoniumkarnalliittia liuoksesta, joka sisältää säädetyissä suhteissa, esimerkiksi  $MgCl_2/CaCl_2$ -moolisuhteissa 1/0,1-0,2 kalsiumkloridia saadaan ei-hygroskooppinen miellyttävä, suolatuotteen makua täydentävä suolakomponentti, josta voidaan valmistaa edullisesti sellaisia keksinnön mukaisia fysiologisia suolatuotteita, joissa kalsium halutaan sisällyttää formulaatioon.

- 30 Lisäksi on havaittu, että ammonium voidaan osittain korvata kaliumilla. Erityisen arvokkaaksi ravintosuolakomponentiksi onkin osoittautunut ammoniumkarnalliitin ja kaliumkarnalliitin seosmuoto, joka valmistustavasta riippuen on lähellä koostumusta  $2MgCl_2 \times KCl \times NH_4Cl \times 6H_2O$  ja jota voidaan valmistaa edullisesti lisäämällä ammoniumkloridia ja magnesiumkloridia sisältävään emäliuokseen kaliumkarnalliittia tai vastaavissa suhteissa magnesiumkloridia ja kaliumkloridia. Kaliumin ja ammoniumin suhde voi olla vapaasti

valittavissa siten, että tuotteelle saadaan halutut hygroskooppiset ominaisuudet. Kaliumin suhteellisen osuuden kasvaessa hygroskooppisuus lisääntyy. Kyseessä olevat karnalliittiseokset sisältävät poikkeuksellisen vähän ammoniumkloridia, jonka pitoisuuksille elintarvikkeissa, lähinnä makeisissa, on joissakin maissa säädetty yläraja.

Ammoniumkarnalliitin yleiskaavassa Mg voidaan osaksi korvata kalsiumilla, jolloin hygroskooppisuus kasvaa kalsiumin osuuden noustessa. Kyseisen suolatuotteen yleinen kaava on siten muotoa  $a\text{MgCl}_2 \times b\text{CaCl}_2 \times \text{NH}_4\text{Cl} \times \text{XH}_2\text{O}$ , jossa kertoimien a ja b summa on lähellä arvoa 1. Siten esimerkiksi a:n ja b:n arvoilla 0,5 valmistettu suolatuote, jonka koostumus on  $0,5 \text{MgCl}_2 \times 0,5 \text{CaCl}_2 \times \text{NH}_4\text{Cl} \times \text{XH}_2\text{O}$ , ja jossa ammoniumkarnalliitin kosteudelta suojaava vaikutus on vähäisempi, muodostaa ilman suhteellisesta kosteudesta riippuen enemmän tai vähemmän kostean kidemassan, jota voidaan esimerkiksi elintarviketeollisuuden tarpeita ajatellen annostella kiinteässä muodossa ja säilyttää avonaisissa astioissa ilman että tuote vettyisi täydellisesti, kuten kalsiumkloridi. Tässä suolamuodossa ammoniumpitoisuus on kalsiumin atomipainosta johtuen alhaisempi, eikä tuotteen lievästä hygroskooppisuudesta ole haittaa huomioon ottaen tuotteen mahdollisen käytön vedensitomis- ja maustamistarkoituksiin, tavallisesti liuosmuotoisena juusto- ja makkarateollisuudessa ja lihajalosteteollisuudessa. Tässä yhteydessä on elintarviketeollisuutta ajatellen todettava, että kyseessä oleviin ravintosuolakomponentteihin sisältyvä ammoniumioni on lievästä happamuudestaan johtuen mikrobitoiminnalle haitallinen. Näin ollen käyttämällä kyseessä olevia suolatuotteita natriumkloridin sijasta voidaan säilöntäaineiden, esimerkiksi makkarateollisuudessa käytetyn haitallisen nitriitin määrää vastaavasti vähentää ja parantaa siten elintarvikkeen laatua.

Magnesiumkarnalliitin kanssa rakenteellisesti analoginen suolamuoto, kalsiumammoniumkloridi,  $\text{CaNH}_4\text{Cl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , joka vastaa edellisen yleisen rakennekaavan erikoistapausta  $a=0$  ja  $b=1$ , on maultaan erinomainen verrattuna kalsiumkloridiin  $\text{CaCl}_2$ . Kyseinen suola on

alhaisissa ilman kosteuspitoisuuksissa stabiili, mutta omaa korkeilla kosteuspitoisuuksilla hygroskooppisuutta. Tutkimuksissa on havaittu, että tämän suolan hygroskooppisuus on poistettavissa muodostamalla siitä orgaaninen neutraalikompleksi, jolloin kompleksointiaineina tulevat

5 halutusta mausta riipuen kysymykseen hydroksihapot ja/tai niiden suolat tai aminohapot ja/tai niiden johdannaiset, edullisesti glysiini. Tutkimuksissa on myös havaittu, että lopputuotteen, jonka rakennekaava on tavallisesti  $\text{Gly} \times \text{CaNH}_4\text{Cl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ , maussa ja värissä ei tapahdu sellaisia glysiinin hapettumiseen viittaavia epäedullisia muutoksia, joita

10 esiintyy glysiinin ammoniumvapailta maa-alkalimetallikompleksiyhdisteillä liittyen suomalaisissa patenttihakemuksissa nro 961229 ja nro 970323 (WO 98/32343) kuvattuun tekniikan tasoon.

Keksintöön liittyvissä tutkimuksissa on yllättäen havaittu, että maa-alkaliammoniumkloridien, erityisesti ammoniumkarnalliitin ominaisuudet kuten happamuus ja sen johdosta maku riippuvat oleellisesti saostusolosuhteista, erityisesti emäliuoksen konsentraatiosta ja pH:sta. Syyksi tähän ilmiöön on todettu ammoniumkloridin ominaisuus kiteytyä enenaikaisesti ulos emäliuoksesta lievästi happamien suolojen kuten

15 magnesiumkloridin läsnäollessa liuoksessa, mitä tapahtuu kasvavassa määrin emäliuoksen valmistukseen käytetyn vesimäärän lisääntyessä. Kun jo suhteellisen vähäiset määrät vapaata ammoniumkloridia lisäävät kyseessä olevien kaksoissuolojen happamuutta muuntaen niiden maun lievästi pistäväksi, edellä mainittu suolatuote on siten edullista saostaa

20 erittäin konsentroidusta liuoksesta, mahdollisesti ylipaineen alaisena, jolloin vapaan ammoniumkloridin määrä jää vähäiseksi. Ilmiötä on selostettu esimerkkitapauksen avulla kuvassa 1.

Keksintöön liittyvissä tutkimuksissa on edelleen yllättäen havaittu, että

30 keksinnön mukaisten kaksoissuolakomponenttien happamuuteen ja sitä kautta niiden makuun voidaan oleellisesti vaikuttaa lisäämällä emäliuokseen pieniä määriä emästä, kuten metallihydroksideja, edullisesti ammoniumhydroksidia tai kaliumhydroksidia. Emäliuoksen happamuutta voidaan siten vähentää ja saattaa liuoksen pH sellaiselle tasolle,

35 jossa ammoniumkloridin enenaikainen kiteytyminen emäliuoksesta on estynyt. Ammoniumhydroksidi emäksisenä komponenttina on erityisen

edullinen johtuen haihtuvuudestaan, mutta myös siksi, että kiteytysliuokseen ei tällöin lisätä sellaisia ioneja, jotka hankaloittaisivat suodoksen mahdollista uudelleenkäyttöä. Ilmiötä on kuvattu graafisesti esimerkkitapauksen avulla kuvassa 2.

5

Keksintöön liittyvissä tutkimuksissa on myös edelleen yllättävästi havaittu, että esimerkiksi  $\text{MgNH}_4\text{Cl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  tai kyseessä olevan yhdisteen kalium- ja/tai kalsiumpitoiset sekakiteiset muodot, jotka lämpötila-alueella 90-140°C käsiteltynä menettävät osan, tavallisesti kaksi kuudesta kidevesimolekyylistään, hydratoituvat ilman kosteuden vaikutuksesta alkuperäiseen stabiiliin heksahydraattimuotoon, jonka vesiliuoksesta mitattu pH on lämpötilasta ja käsittelyajasta riippuen korkeampi kuin käsittelemättömän materiaalin vastaavalla tavalla mitattu arvo. Lämpökäsittelyllä aikaansaatua pH-muutos riippuu kuitenkin tavallisesti tuotteen hermeettisestä pH-arvosta ja siten tuotteen valmistustavasta. Ilmiötä on kuvattu graafisesti esimerkkitapauksen avulla kuvassa 3.

10

15

20

Ammoniumkarnalliitin, tai edellistä yhdistettä sisältävien sekakiteisten muotojen on yllättävästi todettu luovuttavan lämpökäsittelyn aikana kideveden mukana vähäisiä määriä kloorivetyä HCl ja vastaavasti hydratoitumisjakson aikana ammoniakkia  $\text{NH}_3$ . Näinollen nettoefektinä on mahdollisten kersaostuneiden ammoniumkloridijäämien poistuminen materiaalista, mikä on voitu myös osoittaa analyttisesti ja mikä täsmää myös lämpökäsittelystä aiheutuvien vähäisten painohäviöiden kanssa.

25

30

Tässä yhteydessä voidaan mainita, että esimerkiksi yhdisteellä  $\text{MgNH}_4\text{Cl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  on aktiivisuutta mikroaaltokentässä ainoastaan mikäli se sisältää jäännöskosteutta. Näinollen menetelmää voidaan käyttää systemaattisesti kyseessä olevien tuotteiden kuivaamiseen ilman, että tuotteen koostumuksessa tapahtuisi muutoksia.

35

Kun tutkimuksissa käytetyn ammoniumkloridin pH 2%-liuoksena oli 4,53, on selvää, että mahdollisilla ammoniumkloridijäämillä on vaikutusta esimerkiksi ammoniumkarnalliitin makuun. Edellä kuvatuilla kahdella menetelmällä maa-alkalimetalliammoniumkloridien happamuuden säätämiseksi valmistusprosessin yhteydessä pyritäänkin pääasiassa mah-

dollisen vapaan ammoniumkloridin pitoisuuden säätämiseen lopputuotteessa ja toisaalta vaikuttamaan edullisesti esimerkiksi tuotteen kidekoon, suodattavuuteen, kuivumisominaisuuksiin ja makuun. Optimaalinen pH määräytyy kuitenkin tuotteen käyttötarkoituksen ja lopullisen suolaformulaation mukaisesti.

Lämpökäsittelyn seurauksena muodostuneita hydraatteja, joissa kidevesimolekyylien lukumäärä on pienempi kuin kuusi, voidaan käyttää sellaisenaan keksinnön mukaisten ravintosuolojen valmistukseen. Kyseinen hydraattimuoto saattaa olla edullinen ajatellen suurien suolatuotemäärien kuljetuksia erityisesti kosteissa ja lämpimissä olosuhteissa.

Todettakoon vielä, että sellaiset maa-alkalimetallien ammoniumkloridihydraatit, joissa kidevesimolekyylien lukumäärä on välillä 0-3 kuuluvat luonnollisesti tämän keksinnön vaikutuspiiriin. Näiden käsittely on vaikeaa kyseisten hydraattimuotojen suuren hygroskooppisuuden vuoksi ja että niiden valmistaminen vaatii käsittelyä suhteellisen korkeissa lämpötiloissa, mikä aiheuttaa energiankulutusta ja siten lisäkustannuksia.

Keksinnön mukaisesta tuotetta valmistettaessa maa-alkalimetallikloridit ja ammoniumkloridi sekä mahdollisesti kaliumkloridi tai kalsiumkloridi ja mahdollinen kompleksoiva komponentti ja mahdollisesti haluttu määrä emästä, edullisesti ammoniumhydroksidia, saatetaan yhteen liuoksina, esim. veteen liuotettuna tai liuenneina mahdollisesti ekvivalenteissa moolisuhteissa, edullisesti konsentroituna liuoksena korotetussa lämpötilassa mahdollisesti ylipaineen alaisena, minkä jälkeen seosta sekoitetaan liukoisuuden täydentämiseksi ja jäähdytetään halutulla nopeudella tarkoituksenmukaisen kidekoon saavuttamiseksi. Erottunut kide massa suodatetaan, kuivataan sekä mahdollisesti käsitellään lämpötila-alueella 90-140°C noin neljä kidevettä omaavan hydraattimuodon saavuttamiseksi, mahdollisesti hydratoidaan ja käytetään yksinään tai yhdessä natriumkloridin ja/tai kaliumkloridin kanssa seostettuna halutun ionikoostumuksen omaavan ravintosuolatuotteen valmistamiseen.

Keksinnön mukaisen tuotteen erään edullisen valmistustavan mukaisesti magnesiumkloridista ja/tai kalsiumkloridista valmistetaan halutuissa molaarisissa suhteissa liuos, josta ammoniumkloridin avulla seostamalla saadaan sekakidemuotoinen saostuma, joka sisältää  
5 toivotulla tavalla molempia mineraalikomponentteja. Tuotteen mahdollisen hygroskooppisuuden poistamiseksi kidemassa lämpökäsitellään edellä kuvatulla tavalla.

10 Keksinnön mukaisen tuotteen erään edullisen valmistustavan mukaisesti tuotteen maa-alkalikomponentin tai komponenttien valmistamisessa käytetään maa-alkalimetallikloridia sisältävää luonnon mineraalia tai sen käsittelystä peräisin olevia jäteliuoksia, esim. karnalliittia  $\text{MgCl}_2 \times \text{KCl} \times 6\text{H}_2\text{O}$  tai sen käsittelystä peräisin olevia jäteliuoksia.

15 Keksinnön mukaisen tuotteen erään edullisen valmistustavan mukaisesti käytetään hyväksi ammoniumkloridin affiniteettia erityisesti magnesiumkloridin suhteen, jolloin raaka-aineina voidaan käyttää esim. kaliumkloriditeollisuuden, tavallisesti karnalliitista peräisin olevia, mahdollisesti alkalibromideja sisältäviä magnesiumkloridijäteliuoksia, luonnon  
20 esiintymiä kuten Kuolleen meren karnalliittiesiintymiä tai vastaavia liuoksia, jotka sisältävät haluttuja mineraalikomponentteja suhteissa, jotka vastaavat haluttua tuotekoostumusta tai voidaan sopivin käsittelyin saada vastaamaan sitä.

25 Keksinnön mukaisen tuotteen teollisissa valmistusmenetelmissä on edullista käyttää jatkuvaa prosessia, jossa esimerkiksi maa-alkalimetalliammoniumkloridihydraatti tai sen ammoniumin ohella kaliumia sisältävä muoto saatetaan esimerkiksi linkoamalla suoritettun erottamisen jälkeen kuivauslinjalle ja emäliuos palautetaan prosessin vaiheeseen,  
30 jossa siihen lisätään esim. materiaalipoistumia vastaavat määrät raaka-aineita, mahdollisesti liuoksina, edullisesti esilämmitettyinä, minkä jälkeen seosta konsentroidaan mahdollisesti alipaineessa, jäähdytetään ja saatetaan jälleen erotusvaiheeseen. Kyseessä olevat suolatuotteet eivät muodosta lainkaan kattilakiven kaltaisia kuoria konsentrintilaitteiston seinämille ja ne soveltuvat siten erinomaisesti kuvattuun prosessiin.  
35



Keksinnön mukaisen ravintosuolatuotteen eräs valmistustapa on kiinteän tilan prosessointi, jossa maa-alkalimetallikloridi tai -kloridit ja ammoniumkloridi saatetaan yhteen kiinteässä tilassa mahdollisesti yhdessä natriumkloridin ja/tai kaliumkloridin kanssa. Kiteiden kosketuspinnan lisäämiseksi seosta sekoitetaan, hierretään tai jauhetaan esim. helmi-  
5 myllyssä, kuulamyllyssä tai vastaavassa, mahdollisesti jatkuvana prosessina. Hienojakoisen tuotteen annetaan tarvittaessa hydratoitua normaaliolosuhteissa, minkä jälkeen tuote haluttaessa esim. granuloidaan.

10

Keksinnön mukainen ravintofysiologinen suolatuote on tarkoitettu vähentämään päivittäistä natriumin saantia, jonka määrä etenkin teollisesti valmistettuja ja pakattuja ruoka-aineita käytettäessä nousee länsimaissa huomattavan korkeaksi. Toisaalta kyseessä oleva ravintosuolatuote on tarkoitettu poistamaan mahdollisia kaliumin ja magnesiumin  
15 puutteita, joista mineraaleista jälkimmäisellä on kiistaton verenpainetta laskeva vaikutus. Molemmat mainitut mineraalit ovat pääasiassa intrasellulaarisia, joten niiden tarve on suurin raskauden, kasvun, urheiluharjoittelun tai muun rasituksen aikana.

20

Keksinnön mukaisen ravinnon suolausvirheitä korjaavan fysiologisen suolatuotteen komponentit voidaan suhteuttaa tietyissä rajoissa, esimerkiksi jäljempänä esitettyjen suorituseseimerkkien mukaisesti, kun otetaan huomioon EU komission (Scientific Committee for Food of the  
25 EC Commission) asettama uusi yläraja kaliumkloridin pitoisuudelle, mikä on alle 30 p-% tuotteen kokonaissuolamäärästä ja missä on otettu huomioon munuaisen vajaatoiminnasta johtuva mahdollinen kaliumintoleranssi.

30

Erään keksinnön mukaisen suolaformulaation lääketieteellisten ominaisuuksien ~~erittämiseksi~~ erittämiseksi tehtiin 5 vrk kestävä koe viidellä terveellä nuorella koehenkilöllä, joiden käyttämiin elintarvikkeisiin lisättiin natriumkloridin sijasta systemaattisesti suolaa, jonka formula oli seuraava:

35

29% NaCl

36% KCl

35%  $\text{MgNH}_4\text{Cl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ 

- 5 Tutkimuksen tuloksena todettiin, että edellä kuvattu suolatuote imeytyi sivuvaikutuksitta intestinaalisesti ja aiheutti virtsan keskimääräisen natriumpitoisuuden laskun tasolta 114,8 mmol/l ( $\delta$  41,0) tasolle 50,4 mmol/l ( $\delta$  32,9) ja vastaavasti magnesiumpitoisuuden nousun tasolta 4,50 mmol/l ( $\delta$  1,78) tasolle 5,48 mmol/l ( $\delta$  2,82). Merkittävää tuloksissa oli edelleen se, että koehenkilöiden keskimääräinen systoolinen veripaine laski tasolta 112,2 mmHg ( $\delta$  10,8) tasolle 105,6 mmHg ( $\delta$  6,99).
- 10 Edellisissä arvioissa  $\delta$  tarkoittaa keskihajontaa.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöön liittyvää tekniikkaa ja eräitä tyypillisiä keksinnön mukaisia suolaformulaatioita.

- 15 Maa-alkalimetallikomponenttien valmistusesimerkeissä on tuotteiden karakteristisoimiseksi käytetty seuraavia analyttisiä menetelmiä:

	Mg	kompleksometrinen, EDTA
	NH <sub>4</sub>	Kjeldahl- menetelmä
20	Cl	AgNO <sub>3</sub> , adsorptioindikaattori- menetelmä

Tuotteiden pH on määritetty 2% vesiliuoksesta.

## Esimerkki 1

25

Tämä esimerkki kuvaa tuotteena olevan ammoniumkarnalliitin ominaisuuksien riippuvuutta emäliuoksen konsentraatiosta.

- 30 a) Liuotettiin 1,0 moolia (53,5 g) ammoniumkloridia lämmittäen 100 ml:aan vettä. Saatu liuos lisättiin sekoittaen lämmitettyyn liuokseen, joka sisälsi 2 moolia (203,3 g) yhdistettä  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  liuotettuna 50 ml:aan vettä. Saatu seos jäähdytettiin, suodatettiin imussa ja kuivattiin. Saanto: 124,4 g (48,5 %) yhdistettä  $\text{MgNH}_4\text{Cl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$
- 35 Haihdutettaessa suodoksena saatu emäliuos puoleen alkuperäisestä tilavuudestaan saatiin 63,3 g samaa yhdistettä. Saanto yhteensä: 188,2 g (73,3 %), pH 5,27

Tuotteen analyyttiset arvot:	Mg	8,57%
	NH <sub>4</sub>	8,96%
	Cl	43,8%

5

Tuote sisältää hieman kersaostunutta ammoniumkloridia.

- 10 b) Lisättiin 1,0 moolia (53,5 g) ammoniumkloridia ja 1,0 moolia (203,3 g) yhdistettä  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  100ml:aan vettä. Seosta keitettiin palauttaen liukoisuuden täydentämiseksi ja annettiin jäähtyä. Erottunut kidemassa suodatettiin imussa ja kuivattiin.

Saanto: 151,2 g (59,0%), valkoista kidemassaa, jolla on miellyttävä hieman hapan maku.

15 Tuotteen pH 5,34

Tuotteen analyyttiset arvot:	NH <sub>4</sub>	7,23%
	Mg	9,12%

- 20 Tuotteella on analyysimenetelmien virherajat huomioon ottaen rakennekaavaa  $\text{MgNH}_4\text{Cl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  vastaava koostumus.

## Esimerkki 2

- 25 Liuotettiin 1,0 moolia (53,5 g) ammoniumkloridia lämmittäen 100 ml:aan vettä. Kun lämpötila oli 60°C lisättiin seokseen sekoittaen 1,0 moolia (219,0 g) yhdistettä  $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ . Seos jäähdytettiin, suodatettiin imussa ja kuivattiin.

Saanto: 110,5 g (40,8 %) kalsiumammoniumkloridin hydraattimuotoja  
 Haihdutettaessa emäliuos puoleen alkuperäisestä tilavuudestaan saatiin 56,5g samaa tuotetta.

30

Saanto yhteensä: 167,0 g (61,7 %)

Analyysi: Ca 15,3%

## Esimerkki 3

Esimerkin tarkoituksena on kuvata sellainen yksikköprosessina tapahtuva ammoniumkarnalliitin valmistusmenetelmä, jossa tuotteelle halutaan esimerkin 1b) mukaista tuotetta korkeampi pH.

Esimerkin 1b) mukainen menettely toistettiin kuitenkin siten, että emäliuokseen lisättiin 2,5 ml 5% ammoniumhydroksidia. Helposti suodattuva kidemassa erotettiin emäliuoksesta imussa ja saatu tuote kuivattiin lämpötilassa 60°C.

Saanto: 151,3 g (58,9%) kuutiollisia kiteitä ja niiden agglomeraatteja, joilla on miellyttävä suolamainen maku.

Tuotteen pH oli 5,83 ja analyytiset arvot:

NH <sub>4</sub>	7,50%
Mg	9,26%

## Esimerkki 4

Esimerkin tarkoituksena on kuvata ammoniumkarnalliitin teollisesti edullinen valmistustapa, jossa tuotteen pH:n halutaan olevan esimerkin 3 mukaista arvoa korkeampi.

Liuotettiin 107,0 g (2,0 mol) ammoniumkloridia ja 406,6 g (2,0 mol) yhdistettä MgCl<sub>2</sub> x 6H<sub>2</sub>O lämmittäen 450 ml:aan vettä, joka sisälsi 10 ml 5% ammoniumhydroksidia. Liuosta konsentroitiin alipaineessa pyöröhaihduttimen avulla kunnes tislautuneen veden määrä oli 290 ml. Erotunut kidemassa suodatettiin imussa, kuivattiin huoneenlämmössä ja suodos otettiin talteen uudelleen käytettäväksi.

Saanto: 345,5 g (61%) kidemassaa, jolla on miellyttävä suolamainen maku.

Tuotteen pH oli 6,18 ja analyytiset arvot:

NH <sub>4</sub>	7,32%
Mg	9,23%

## Esimerkki 5

Esimerkki kuvaa tapausta, jossa valmistettavaan ammoniumkarnalliittiin keraaostetaan hygroskooppinen komponentti. Tuotteena saadaan kalsiumpitoinen ei-hygroskooppinen sirotesuolakomponentti.

Liuotettiin 53,5 g (1,0 mol) ammoniumkloridia, 203,3 g (1,0 mol) yhdistettä  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  ja 21,9 g (0,1 mol) yhdistettä  $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  lämmittämällä 225 ml:aan vettä, joka sisälsi 5 ml 5% ammoniumhydroksidia.

- 5 Liuosta konsentroitiin alipaineessa pyöröhaihduttimen avulla kunnes tisleen määrä oli 145 ml. Erottunut kide massa suodatettiin imussa ja kuivattiin lämpötilassa 70°C.

- 10 Saanto: 184,2 g (66% lähtöaineista) valkoista kide massaa, jolla on leveä suolamainen maku. Tuotteen pH oli 6,44 ja analyttiset arvot:

$\text{NH}_4$	6,84%
Cl	41,60%
Mg	8,52 %
Ca	1,47 %

15

#### Esimerkki 6

- 20 Esimerkki kuvaa tapausta, jossa ammoniumkarnalliittiin yhdistetään synteettisesti muodostettu, luonnollista kaliumkarnalliittia vastaava suola ja saadaan ei-hygroσκοoppinen karnalliittiseos, jolla on poikkeuksellisen alhainen  $\text{NH}_4$ - pitoisuus.

- 25 a) Liuotettiin 53,5 g (1,0 mol) ammoniumkloridia, 74,5 g (1,0 mol) kaliumkloridia ja 406,6 g (2,0 mol) yhdistettä  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  lämmittämällä 450 ml:aan vettä, joka sisälsi 5 ml 5% ammoniakkiliuosta. Liuosta konsentroitiin alipaineessa pyöröhaihduttimella kunnes tisleen määrä oli 265 ml. Erottunut kide massa suodatettiin imussa ja kuivattiin lämpötilassa 70°C.

- 30 Saanto: 390,5 g (73%) valkoista kide massaa, jolla on kevyt suolamainen maku.

Tuotteen pH oli 6,10 ja analyttiset arvot:	$\text{NH}_4$	3,55%
	Mg	8,53%
	Cl	40,4%

35

Tuote vastaa analyysimenetelmän virherajat huomioon ottaen melko hyvin kaavaa  $\text{MgCl}_2 \times 0,5\text{NH}_4\text{Cl} \times 0,5\text{KCl} \times 6\text{H}_2\text{O}$ .

- 5 b) Liuotettiin 26,8 g (0,5 mol) ammoniumkloridia, 37,3 g (0,5 mol) kaliumkloridia ja 203,3 g (1,0 mol) yhdistettä  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  lämmittäen 230 ml:aan vettä, joka sisälsi 2,5 ml 5 % ammoniakkiliuosta. Liuokseen lisättiin suoritusesimerkistä 6a peräisin oleva suodos (165 ml), minkä jälkeen liuosta konsentroitiin alipaineessa pyöröhaihduuttimella, kunnes tisleen määrä oli 240 ml. Erottunut kidemassa suodatettiin imussa ja  
10 kuivattiin lämpötilassa 65°C.

Saanto: 320,5 g (78 %) miellyttävän makuista suolatuotetta.

Tuotteen pH oli 5,94 ja analyytiset arvot:

$\text{NH}_4$	3,45 %
Mg	9,10 %
Cl	39,9 %

15

Tuote vastaa analyysimenetelmien virherajat huomioonottaen erittäin hyvin kaavaa  $\text{MgCl}_2 \times 0,5 \text{NH}_4\text{Cl} \times 0,5 \text{KCl} \times 6\text{H}_2\text{O}$ .

## 20 Esimerkki 7

Tämä esimerkki kuvaa tapausta, jossa maa-alkalimetalliammoniumkloridista muodostetaan orgaaninen kompleksiyhdiste, joilla on erityisen hyvä imeytymiskyky.

- 25 Liuotettiin 53,5 g (1,0 mol) ammoniumkloridia, 75,1 g (1,0 mol) glysiiniä ja 219,1 g (1,0 mol) yhdistettä  $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  lämmittäen 200 ml:aan vettä. Liuos konsentroitiin alipaineessa pyöröhaihduuttimen avulla lähes kuiviin. Kosteaa kidemassa kuivattiin varovasti mikroaaltouunissa.

- 30 Saanto: 25,2 g valkoista pienikokoista kidemassaa, joka vastaa kaavaa  $\text{CaNH}_4\text{Cl}_3 \times \text{Gly} \times \text{H}_2\text{O}$ . Tuotteella hieman makea suolamainen maku. Sen pH oli 5,47 ja analyytiset arvot:
- |               |        |
|---------------|--------|
| $\text{NH}_4$ | 6,73%  |
| Ca            | 15,35% |
| Cl            | 40,13% |
- 35

## Esimerkki 8

Esimerkki kuvaa tyypillistä keksinnön mukaista Na/K/Mg -ravintosuolaformulaatiota. Keskimmaisessä sarakkeessa on esitetty  
 5 kyseisen materiaalin määrä milliekvivalenteissa suolan oletetulla 10 g:n päiväannoksella ja oikeanpuoleisessa sarakkeessa vastaavan ionin päiväannos milligrammoina. Formulaatiossa on otettu huomioon uusi kaliumkloridin enimmäispitoisuutta koskeva suositus alle 30 p-%.

	p-%	mmol	mg
NaCl	36	61,6	1420
KCl	29	38,9	1520
MgNH <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> x 6H <sub>2</sub> O	35	13,6	330

10

Vertaamalla ylläolevassa taulukossa olevia mmol- ja mg-arvoja keksinnön johdanto-osassa esitettyihin magnesiumia koskeviin RDA- arvoihin voidaan todeta, että keksinnölle asetetut fysiologiset tavoitteet ovat  
 15 saavutettavissa. Magnesiumsuolan pitoisuus natriumin ja/tai kaliumin kloridia sisältävässä ravintosuolaformulaatiossa onkin magnesiumina laskettuna edullisesti vähintään 2,5 p-%, edullisemmin vähintään 3,0 p-%.

## 20 Esimerkki 9

Esimerkki kuvaa tyypillistä kalsiumpitoista Na/K/Mg- ravintosuolatuotetta, jossa magnesiumin ja kalsiumin suhde on lähellä meriveden keskimääräistä vastaavaa arvoa. Kalsium on kyseisessä esimerkissä kompleksoituna helposti imeytyvään muotoon. Taulukon merkitys on sama  
 25 kuin esimerkissä 8.

	p-%	mmol	mg
NaCl	30	51,3	1180
KCl	29	38,9	1520
MgNH <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> x 6H <sub>2</sub> O	35	13,6	330
CaNH <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> x Gly x H <sub>2</sub> O	6	2,33	93

## Esimerkki 10

- 5 Esimerkki kuvaa tyypillistä Na/K/Mg ravintosuolatuotetta, jossa  $\text{NH}_4$ -pitoisuus on saatu poikkeuksellisen alhaiseksi käyttämällä maa-alkali-metallikomponenttina ammonium- ja kaliumkarnalliittien sekamuotoa valmistettuna moolisuhteissa 1:1. Taulukon merkitys on sama kuin edellisissä esimerkeissä.

	p-%	mmol	mg
NaCl	38	65,0	1495
KCl	24	32,2	1260
$\text{MgCl}_2 \times 0,5\text{NH}_4\text{Cl} \times 0,5\text{KCl} \times 6\text{H}_2\text{O}$	38	14,2	345

10

Kaliumkloridin pitoisuutta esimerkkiformulassa on laskettu, koska karnalliittiseos sisältää 7,1 mmol kaliumia. Näinollen KCl:n kokonaismääräksi tulee 39,3 mmol vastaten prosentuaalisesti formulassa pitoisuutta 29,3% KCl, mikä alittaa nykyisen suositusrajan 30 %.

15



Patenttivaatimukset:

1. Ravintofysiologinen suolatuote, joka sisältää maa-alkalimetallikomponenttia, **tunnettu** siitä, että mainittu tuote sisältää magnesiumammoniumkloridin ja/tai kalsiumammoniumkloridin yhtä tai useampaa hydrattimuotoa, jonka yleinen kaava on  $MNH_4Cl_3 \times XH_2O$ , jossa kaavassa M on Mg tai Ca ja X on kidevesimolekyylien määrä.  
5
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tuote, **tunnettu** siitä, että X on välillä 4-6.  
10
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen tuote, **tunnettu** siitä, että magnesiumammoniumkloridi ja/tai kalsiumammoniumkloridi on kompleksoidussa muodossa.  
15
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen tuote, **tunnettu** siitä, että kompleksoiva yhdiste on hydroksikarboksyylihappo ja/tai sen suola, tai aminohappo ja/tai sen johdannainen.  
20
5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen tuote, **tunnettu** siitä, että tuotteen sisältämän suolan yleinen kidevedetön kaava on  $aMg \times bCa \times NH_4Cl_3$ , jossa  $a+b=1$  ja a ja b ovat suurempia kuin 0 ja jossa osa ammoniumista voi olla korvautunut kaliumilla.  
25
6. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen tuote, **tunnettu** siitä, että tuotteen sisältämän suolan yleinen kidevedetön kaava on muotoa  $MgNH_4Cl_3 \times eCaCl_2$ , jossa e on edullisesti korkeintaan 0,2 ja jossa osa ammoniumista voi olla korvautunut kaliumilla.  
30
7. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen tuote, **tunnettu** siitä, että tuotteen sisältämän suolan yleinen kidevedetön kaava on  $Mg \times cNH_4 \times dK \times Cl_3$ , jossa  $c+d=1$  ja c ja d ovat suurempia kuin 0, edullisesti niin, että  $c \geq 0,5$ .  
35
8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen tuote, **tunnettu** siitä, että se sisältää natriumkloridia ja/tai kaliumkloridia.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen tuote, **tunnettu** siitä, että seoksen sisältämän magnesiumammoniumkloridin pitoisuus on magnesiumina laskettuna vähintään 2,5 p-%, edullisesti vähintään 3,0 p-%.

5

10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen tuote, **tunnettu** siitä, että se sisältää elintoimintojen kannalta edullisia materiaaleja kuten hivenaineita, vitamiineja, flavonoideja, steroideja tai vastaavia.

10

11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen tuote, **tunnettu** siitä, että se sisältää lähinnä etenkin tuotteen makuun vaikuttavina lisäaineina hiilihydraatteja tai niiden polymeerisiä muotoja, mausteita, yrttejä, happamuudensäätöaineita, glutamaatteja, proteiineja, proteiinihydrolysaatteja tai vastaavia.

15

12. Ravintoaine, puolivalmiste, einestuote, ruoka-annos tai vastaava, **tunnettu** siitä, että sen käsittelyssä ja/tai säilömisessä on käytetty jonkin edellisen vaatimuksen mukaista ruokasuolatuotetta kiinteässä muodossa tai liuksena.

20

13. Menetelmä maa-alkalimetallikomponenttia sisältävän ravintosuolatuotteen valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että maa-alkalimetallikloridi ja ammoniumkloridi saatetaan yhteen liuosmuodossa, jolloin saadaan saostuma, joka sisältää maa-alkalimetalliammoniumkloridin yhtä tai useampaa hydraattimuotoa, jonka yleinen kaava on  $MNH_4Cl_3 \cdot xXH_2O$ , jossa kaavassa M on Mg tai Ca ja X on kidevesimolekyylien määrä ja saatu saostuma erotetaan emäliuoksesta.

25

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että saostus suoritetaan jatkuvana prosessina palauttaen emäliuos saostuman erottamisen jälkeen vaiheeseen, jossa siihen lisätään maa-alkalimetallikloridia ja ammoniumkloridia.

30

15. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että liuosmuoto sisältää sekä magnesiumkloridia että kalsiumkloridia kalsiumin sisällyttämiseksi tuotteeseen.

35

16. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että liuosmuoto sisältää kaliumin kloridia, kuten KCl, tai kaliumkarnalliittia  $\text{MgKCl}_3$ , joka muodostaa samalla maa-alkalimetallikloridikomponentin.

5

17. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen 13—16 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että emäliuoksen pH:ta säädetään hydroksidin, erityisesti kalium- tai ammoniumhydroksidin avulla, erityisesti vapaan ammoniumkloridin kiteytymisen säätämiseksi.

10

18. Menetelmä maa-alkalimetallikomponenttia sisältävän ravintofysiologisen suolatuotteen valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että maa-alkalimetallikloridi ja ammoniumkloridi saatetaan yhteen kiinteässä tilassa mahdollisesti yhdessä natriumkloridin ja/tai kaliumkloridin kanssa ja seosta sekoitetaan, hierretään tai jauhetaan esim. kuulamyllyssä tai vastaavassa ja saatu tuote mahdollisesti granuloidaan.

15

(57) Tiivistelmä:

Keksintö koskee pääasiassa mineraaleista koostuvaa ravintofysiologista suolatuotetta, joka sisältää tuotteen maun, hygroskooppisuuden ja ravintofysiologisten ominaisuuksien hallitsemiseksi maa-alkalimetalliammoniumkloridin hydraattimuotoja. Keksintö koskee myös kyseessä olevan tuotteen käyttöä.

**PCT**WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau

## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<b>(51) International Patent Classification <sup>7</sup> :</b> <b>A23L 1/237</b>	<b>A1</b>	<b>(11) International Publication Number:</b> <b>WO 00/44245</b> <b>(43) International Publication Date:</b> 3 August 2000 (03.08.00)
<b>(21) International Application Number:</b> PCT/FI00/00018 <b>(22) International Filing Date:</b> 12 January 2000 (12.01.00) <b>(30) Priority Data:</b> 990145 27 January 1999 (27.01.99) FI <b>(71)(72) Applicant and Inventor:</b> MÄKI, Juhani, Ilpo, Tapio [FI/FI]; Vanha Palkaneentie 157, FIN-36570 Kaivanto (FI). <b>(74) Agent:</b> TAMPEREEN PATENTTITOIMISTO OY; Hermi- ankatu 6, FIN-33720 Tampere (FI).		<b>(81) Designated States:</b> AE, AL, AM, AT, AT (Utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, CZ (Utility model), DE, DE (Utility model), DK, DM, EE, EE (Utility model), ES, FI, FI (Utility model), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (Utility model), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Published</b> <i>With international search report.</i> <i>Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i> <i>In English translation (filed in Finnish).</i>
<b>(54) Title:</b> PHYSIOLOGICAL FOOD SALT PRODUCT		
<b>(57) Abstract</b>		
<p>The invention relates to a physiological food salt product which consists primarily of minerals and contains hydrate forms of an alkaline earth metal ammonium chloride to control the taste, hygroscopic properties and physiological nutritional properties of the product. The invention also relates to the use of the product.</p>		

**FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY**

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia and Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	The former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Greece			TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	ML	Mali	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MN	Mongolia	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MR	Mauritania	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MW	Malawi	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	MX	Mexico	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Netherlands	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NO	Norway	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Democratic People's Republic of Korea	NZ	New Zealand		
CM	Cameroon			PL	Poland		
CN	China	KR	Republic of Korea	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Romania		
CZ	Czech Republic	LC	Saint Lucia	RU	Russian Federation		
DE	Germany	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Denmark	LK	Sri Lanka	SE	Sweden		
EE	Estonia	LR	Liberia	SG	Singapore		

## Physiological food salt product

5 The present invention relates to a physiological food salt product which primarily consists of minerals and in whose formulation an alkaline earth metal component or components are brought to an appropriate form with acceptable taste and hygroscopic properties. The invention also relates to the use of a salt product prepared according to the method.

10 In the preparation, preservation or seasoning of foods in a variety of cases, with respect to the use of food salt products, it is presently an important aim to avoid excessive inclusion of common salt, *i.e.* sodium chloride, NaCl, in the formulation of the food product. The reason for  
15 this attempt is the clearly documented harmful effect of NaCl on human health. When the daily consumption of NaCl by a person in the Western countries is estimated to be 170 meq (9.9 g), morbidity on arterial hypertension and mortality on myocardial infarction are common even with daily intake of 100 meq (5.8 g). When the daily dose is less than  
20 50 meq (2.9 g), morbidity is indicated to be low. Consequently, the above-mentioned value 50 meq per day can be considered the recommended maximum daily intake of NaCl.

25 It has been found in different cases that a daily intake of magnesium, Mg, reduces blood pressure. The recommended dietary allowance (RDA) indicated for magnesium is 4.5 mg/kg/day, resulting in calculated values of 350 to 400 mg per day for adult male population and 280 to 300 mg per day for women, correspondingly. For the above-mentioned reasons, there is a strong need to develop a substitute or modification  
30 for common salt, which will fulfill not only the physiological recommended values but also other requirements, such as taste and good sprinklability in its most common form of usage.

35 The RDA value for calcium, Ca, is indicated to be 800 to 1200 mg per day for adult population. Although the supply of calcium is often sufficient, particularly when the diet is based on milk products, it can be

considered appropriate to include calcium in table salt, for example due to an increased need of Ca during pregnancy or during adolescence.

5 To combine physiologically sufficient alkaline earth contents with food salt formulations has been problematic in practice, primarily because other salts than chlorides (sulphates, phosphates, carbonates, etc.) can hardly be used because of their physiological unsuitability, bitter taste and/or poor solubility.

10 When alkaline earth metal chlorides are added to food salt in connection with the preparation process, one must, however, solve in a satisfactory manner their strong hygroscopicity, which means the tendency of deliquescence of the product under the effect of humidity in the air. Furthermore, the taste of these chlorides is pungently salty and thus too  
15 different from the taste of NaCl.

The same properties apply to carnallite,  $\text{MgCl}_2 \times \text{KCl} \times 6\text{H}_2\text{O}$ , present in natural salt deposits which normally contains such quantities of coprecipitated bromides that its nutritional use as such is out of question.

20 Upon studying the prior art related to the invention, it is found that the development of table salt products has recently been focused on products containing potassium, K, or potassium and magnesium, K and Mg, whereby the main purpose is to reduce the intake of sodium, Na, in  
25 food, the main criteria for commercial utilization being acceptable taste. Consequently, methods have been introduced to prepare such mixtures of NaCl, KCl and  $\text{MgCl}_2$  in which  $\text{MgCl}_2$  or its potassium double salt imitating the natural carnallite is protected from air humidity by means of alkali metal chlorides. Two patent applications that are close to these  
30 subjects should be mentioned, WO A1 92/16117 (A23L 1/237) and WO A1 92/18668 (A23L 1/237). Of these, the former presents a method for coating the hygroscopic component of the salt with a non-hygroscopic material. The latter patent application presents a method for treatment of NaCl-K/Mg salts, which method comprises quick drying of the solution prepared of the salts and is intended for producing a stable multi-  
35 component salt mixture.



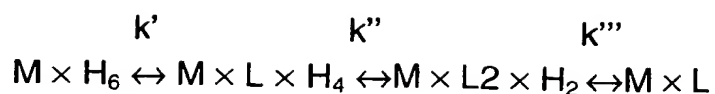
Patent application WO 90/00522 (A23L 1/237) describes a synthetic method for preparing a salt which imitates carnallite for a food salt product by evaporating a solution which contains potassium chloride and magnesium chloride in equivalent ratios and by heat treatment of the obtained evaporation residue to stabilize the product. However, it is industrially impractical to remove scale deposits from the evaporating apparatus, and the method cannot thus be realized as a continuous process. Moreover, it has been found in check-up studies relating to the method that a dried evaporation residue obtained with *e.g.* a rotatory evaporator is as hygroscopic as natural carnallite, and that as a result of the heat treatment, hydrochloric acid is emitted from the product, which results in that the solubility of the product to water, the pH of the solution, and thereby its taste are changed to the adverse direction.

Also patent application WO 88/09131 (A23L 1/237) should be mentioned as related to the invention. The application presents a salt substitute which contains 50 % of free ammonium chloride  $\text{NH}_4\text{Cl}$  admixed mechanically to phosphates and sugar which adjust the acidity of the product. Continuous use of the product according to the formulation may, however, be physiologically doubtful, because the calculatory ammonium content will thus rise to a level of 16.8 %.

Furthermore, as prior art connected with the invention, two Finnish patent applications should be mentioned, No. 961229 and No. 970323, as well as international application WO 98/32343 (A23L 1/237) related to the latter, in which, to eliminate the hygroscopicity, an amino acid complex is formed from alkaline earth chlorides, particularly with glycine, which is also the simplest amino acid. However, a closer study of the technique presented in the patents has revealed that the aims of the patents cannot be achieved to the described extent, for the following reasons.

For example,  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  forms three different complexes with glycine, which have been found to be in a balance with each other according to the following equation:

4



H = H<sub>2</sub>O    L = Glycine    M = MgCl<sub>2</sub>    k = equilibrium constant

5

For example, a compound prepared with equivalent ratios of MgCl<sub>2</sub> and glycine is thus normally a mixture which does not fulfill the criterion of hygroscopicity at high air humidity values. Moreover, it is not possible to isolate amino acid complexes from a concentrated solution by centrifugation, but the solution must be fully evaporated, which complicates industrial production. Furthermore, it seems that adverse changes take place in the taste and colour of the final product even in a short time interval, possibly due to oxidation of the organic component.

In any case, none of the products according to any of the above-mentioned applications fulfills all the requirements set above for the invention. The same applies to commercially available Na-K-Mg table salts, examples of which include the almost identical products Seltin® and Pan Salt® whose composition comprises the compounds NaCl, KCl and MgSO<sub>4</sub> × 7H<sub>2</sub>O (12 %) in a mechanical mixture. When the intake of magnesium is calculated from e.g. the above-mentioned commercial products with an average daily use of 7.5 g, the daily dose obtained for magnesium is 88 mg, which is fully insufficient in view of the above-mentioned recommended values. In these products, the hygroscopic properties are under control, but it has not been possible to eliminate the disadvantages of the sulphate, of which an increased excretion of calcium possibly caused by the sulphate ion should be mentioned. Furthermore, analyses of the compositions of both products have revealed MgSO<sub>4</sub> contents differing from the given values, which may be primarily due to the fact that this salt has a different crystalline form and density than the alkali metal chlorides, which results in the separation of magnesium sulphate from the mixture.

It is disclosed in prior art that ammonium carnallite type compounds of alkaline earth metals, particularly the corresponding magnesium salt, have been used for preparing anhydrous alkaline earth chlorides by a pyrolytic method for technical purposes, of which the most important is

35

the electrolytic preparation of magnesium metal from  $MgCl_2$  melt in a process which is now outdated (British patent 351 845 from the year 1931 and German Offenlegungsschrift 1 567 937 from the year 1970). The uses in question do not, however, fall into the category of the present application, and the patent publications in question do not discuss the hygroscopic properties of the prepared products.

The purpose of the invention is to introduce a method, by which it is possible to eliminate the above-mentioned drawbacks related to the preparation of food salts and to make a product containing the desired ions, particularly alkaline earth metal chlorides, which fulfills the requirement of sufficiently low hygroscopicity as well as makes it possible to achieve the objectives related to the taste and nutritional properties set for the salt product.

To achieve the above-mentioned aims, the invention is primarily characterized in what will be presented in the characterizing part of the appended claim 1. By means of ammonium chloride salts of the alkaline earth metals Mg and Ca, it is possible to produce a nutritional salt product which contains the desired ions but whose physical properties are also suitable for practical applications.

The method of the invention for preparing physiological food salts is based on the surprising finding that when ammonium chloride is added into substantially concentrated solutions, normally aqueous solutions, which contain alkaline earth metal chloride or chlorides, and can preferably also contain potassium chloride and possible other components and/or micronutrients affecting primarily the taste, it is possible to obtain, particularly in the presence of magnesium chloride, carnallite-type crystalline precipitations which fulfill the above-mentioned requirements relating to low hygroscopicity and the taste. Furthermore, the taste, primarily the acidity, of the obtained carnallite-type salts can be influenced preferably by changing the pH value of the mother liquor with bases, preferably ammonia, and/or by treating the product separated from the mother liquor at suitably selected temperatures.

5 With reference to the invention, it has been surprisingly found that ammonium carnallite, whose formula can be given either as  $\text{MgCl}_2 \times \text{NH}_4\text{Cl} \times 6\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{MgNH}_4\text{Cl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , has the particular property to co-precipitate hygroscopic chlorides, such as calcium chloride  $\text{CaCl}_2$  or potassium carnallite  $\text{MgKCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  from the mother liquor to mixed crystal forms which have no hygroscopicity or in which the property is substantially suppressed.

10 The use and modification of ammonium chloride hydrates of alkaline earth metals in the above-described manner to prepare the present physiological food salt product and to control its properties is not disclosed in the prior art. It is thus a new inventive idea.

15 The inclusion of hygroscopic alkaline earth metal chlorides or their double salts, such as potassium carnallite, in sprinklable food salt products has been previously difficult or almost impossible. These impediments can be eliminated by forming a crystalline ammonium chloride adduct from the salts.

20 In the following, the invention and the related technique will be described in more detail with reference to the appended graphs, in which

25 Fig. 1 shows the dependence of  $\text{NH}_4$  content in ammonium carnallite, used as an exemplary product, on the quantity of water used for preparing the mother liquor,

30 Fig. 2 shows the dependence of pH value of ammonium carnallite, used as an exemplary product, on the quantity of 5 % ammonium hydroxide added per mole in the mother liquor, and

35 Fig. 3 shows the effect of heat treatment on the pH value of two ammonium carnallite products prepared by different methods, as a function of time.

The following is a more detailed description on the properties of food salt components containing alkaline earth metals, relating to the invention, as well as on the preparing technique related to the invention.

- 5 In studies related to the invention, it has been surprisingly found that ammonium carnallite is, depending on the preparing method, extremely little or not at all hygroscopic and resembles e.g. potassium chloride in this respect. The taste of ammonium carnallite is close to the taste of alkali metal chlorides, particularly when the pH of its aqueous solution is arranged close to the pH value of alkali metal chlorides by means of the preparing technique related to the invention. Thus, magnesium double salts related to the invention can be easily added to food salt formulations in such contents that the above-mentioned RDA value can be achieved. It should also be mentioned that thanks to its slightly acid taste, ammonium carnallite prepared under normal conditions is suitable as such or in a mixture with alkali metal chlorides for preparing certain foods, such as salted fish, which normally contains a dangerous quantity of sodium.
- 10 20 As already mentioned above, chlorides, hygroscopic as such, can be easily included in ammonium carnallite to obtain products containing valuable mineral components. Studies indicate that when ammonium carnallite is precipitated from a solution which contains calcium chloride in adjusted ratios, such as in mole ratios of 1/0.1—0.2 of  $\text{MgCl}_2/\text{CaCl}_2$ , a non-hygroscopic salt component is obtained which is pleasant, supplements the taste of the salt product, and which can be used advantageously to make such physiological salt products in which it is desired to include calcium in the formulation.
- 25 30 Furthermore, it has been found that ammonia can be partly replaced by potassium. Thus, a food salt component found to have particular value is a mixed form of ammonium carnallite and potassium carnallite which, depending on the method of preparation, is close to the composition  $2\text{MgCl}_2 \times \text{KCl} \times \text{NH}_4\text{Cl} \times 6\text{H}_2\text{O}$  and which can be preferably manufactured by adding potassium carnallite or, in corresponding ratios, magnesium chloride and potassium chloride, to a mother liquor containing ammonium chloride and magnesium chloride. The ratio of potassium
- 35

and ammonium can be freely selected so that the desired hygroscopic properties are achieved for the product. The hygroscopicity will increase with an increase in the relative proportion of potassium. The carnallite mixtures in question contain exceptionally little ammonium chloride, for whose content in foodstuffs, primarily sweets, an upper limit has been imposed in some countries.

In the general formula of ammonium carnallite, Mg can be partly replaced with calcium, wherein the hygroscopicity will increase with an increase in the proportion of calcium. The general formula of the salt product is thus of the form  $a\text{MgCl}_2 \times b\text{CaCl}_2 \times \text{NH}_4\text{Cl} \times \text{XH}_2\text{O}$ , in which the sum of the coefficients a and b is close to the value 1. Consequently, for example a salt product which is made with the a and b values 0.5 and whose composition is  $0,5 \text{MgCl}_2 \times 0,5 \text{CaCl}_2 \times \text{NH}_4\text{Cl} \times \text{XH}_2\text{O}$ , and in which the effect of ammonium carnallite to protect from humidity is weaker, forms, depending on the relative humidity of air, a more or less moist crystalline mass which can, for example in view of the needs of food industry, be dosed in solid form and stored in open vessels without the product being fully deliquesced in the same way as calcium chloride. In this salt form, the content of ammonia is lower, due to the atomic weight of calcium, and the slight hygroscopic nature of the product is not harmful, taking into account the possible use of the product for water binding and seasoning purposes, normally in solution form in cheese and sausage industry and in processed meat industry. In this context, in view of food industry, it should be noted that the ammonium ion contained in the food salt components in question is, due to its slight acidity, detrimental to microbial action. Thus, if these salt products are used instead of sodium chloride, it is possible to reduce correspondingly the quantity of preservatives, for example detrimental nitrite used in sausage industry, and thereby to improve the quality of foodstuffs.

A salt form analogous to the structure of magnesium carnallite, calcium ammonium chloride,  $\text{CaNH}_4\text{Cl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , which corresponds to the particular case  $a = 0$  and  $b = 1$  of the above-mentioned general structural formula, has excellent taste when compared with calcium chloride  $\text{CaCl}_2$ . The salt is stable when the humidity of air is low, but it has some

hygroscopic nature when the humidity of air is high. It has been found that the hygroscopic nature of this salt can be eliminated by modifying it to an organic neutral complex, wherein suitable complexing agents, depending on the desired taste, include hydroxy acids and/or their salts or amino acids and/or their derivatives, preferably glycine. It has also been found that no such disadvantageous changes referring to the oxidation of glycine take place in the taste and colour of the final product, whose structural formula is normally  $\text{Gly} \times \text{CaNH}_4\text{Cl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ , which are present in ammonium-free alkaline earth metal complexes of glycine, with reference to the prior art described in Finnish patent applications No. 961229 and No. 970323 (WO 98/32343).

In tests related to the invention, it has been surprisingly found that the properties, such as acidity and thereby taste, of alkaline earth ammonium chlorides, particularly ammonium carnallite, are substantially dependent on the conditions of precipitation, particularly the concentration and pH of the mother liquor. The reason found for this phenomenon is the property of ammonium chloride to be prematurely crystallized from the mother liquor in the presence of slightly acidic salts, such as magnesium chloride, in the solution, which takes place to an increasing extent with an increase in the quantity of water used for the preparation of the mother liquor. Since even relatively small quantities of free ammonium chloride increase the acidity of the double salts, changing their taste to be slightly pungent, the above-mentioned salt product is thus preferably precipitated from a very concentrated solution, possibly under overpressure, wherein the content of free ammonium chloride remains low. The phenomenon is illustrated by means of an example in Fig. 1.

Furthermore, tests related to the invention have surprisingly shown that the acidity, and thereby the taste, of double salt components according to the invention can be substantially influenced by adding small quantities of a base, such as metal hydroxides, preferably ammonium hydroxide or potassium hydroxide, to the mother liquor. The acidity of the liquid can thus be reduced and its pH value be brought to a level at which premature crystallization of ammonium chloride from the mother liquor is prevented. Ammonium hydroxide is a particularly advantageous

alkaline component, thanks to its volatility, but also because no such ions which would complicate the possible re-use of the filtrate will thus be added into the mother liquor. The phenomenon is illustrated graphically by means of an example in Fig. 2.

5

Furthermore, tests relating to the invention have also surprisingly shown that for example  $\text{MgNH}_4\text{Cl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  or potassium and/or calcium containing mixed crystal forms of the compound which, treated within the temperature range from 90 to 140°C, lose a part, normally two of their six molecules of water of crystallization, are hydrated by the effect of air humidity to the original stable hexahydrate form whose pH, measured from the aqueous solution, is, depending on the temperature and the time of treatment, higher than the value of untreated material measured in a corresponding way. However, the pH change produced by the thermal treatment normally depends on the hermetic pH value of the product and thus on the method of preparing the product. The phenomenon is illustrated graphically by means of an example in Fig. 3.

10

15

20

25

It has been surprisingly found that ammonium carnallite, or mixed crystal forms containing the above compound, produce small quantities of hydrochloric acid HCl with crystal water during thermal treatment and, in a corresponding manner, ammonia  $\text{NH}_3$  during a hydration sequence. Thus, the net effect is the discharge of possible coprecipitated ammonium chloride residues from the material, which has also been shown analytically and which also matches with minor weight losses caused by the thermal treatment.

30

In this context, it can be mentioned that for example the compound  $\text{MgNH}_4\text{Cl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  is active in a microwave field only if it contains residual moisture. The method can thus be used systematically for drying the products in question without causing changes in the composition of the product.

35

As the pH of the ammonium chloride used as a 2 % solution in the tests was 4.53, it is obvious that possible residues of ammonium chloride have an effect on *e.g.* the taste of ammonium carnallite. Therefore, the above-described two methods for controlling the acidity of alkaline earth



ammonium chlorides in connection with the preparation process have the primary aim to regulate the content of possible free ammonium chloride in the final product and, on the other hand, to have an advantageous effect on *e.g.* the crystal size, filtrability, drying properties, and taste of the product. The optimal pH is, however, determined according to the use of the product and the final salt formulation.

The hydrates which are formed as a result of the thermal treatment and in which the number of molecules of water of crystallization is less than six can be used as such for preparing food salts according to the invention. The hydrate form in question may be advantageous in view of transportation of large quantities of the salt product particularly under damp and warm conditions.

Furthermore, it should be stated that such ammonium chloride hydrates of alkaline earth metals, in which the number of molecules of water of crystallization is in the range from 0 to 3, are naturally encompassed by this invention. Their treatment is difficult because of the strong hygroscopic nature of the hydrate forms, and their preparation requires processing at relatively high temperatures, which causes energy consumption and thus additional costs.

In the preparation of the product of the invention, alkaline earth metal chlorides and ammonium chloride, and possibly potassium chloride or calcium chloride and a possible complexing component and possibly a desired quantity of a base, preferably ammonium hydroxide, are brought together as solutions, for example dissolved in water, possibly in equivalent mole ratios, preferably in a concentrated solution at an increased temperature, possibly under overpressure, after which the mixture is mixed to supplement the solubility and cooled at a desired rate to achieve a suitable crystal size. The separated crystal mass is filtered, dried and possibly processed at a temperature range from 90 to 140°C to achieve a hydrate form having approximately four molecules of water of crystallization, is possibly hydrated and is used, as such or mixed with sodium chloride and/or potassium chloride, to prepare a food salt product having the desired ion composition.

According to a preferred method for preparing the product of the invention, a solution is prepared of magnesium chloride and/or calcium chloride in desired molar ratios, whereby, by mixing with ammonium chloride, a mixed crystal form precipitate is obtained which contains both mineral components as desired. To eliminate the possible hygroscopic nature of the product, the crystal mass is submitted to thermal treatment as described above.

According to a preferred method for preparing the product of the invention, to prepare the alkaline earth component or components for the product, a natural mineral which contains alkaline earth chloride or waste solutions from its processing, for example carnallite  $\text{MgCl}_2 \times \text{KCl} \times 6\text{H}_2\text{O}$  or waste solutions from its processing, are used.

According to a preferred method for preparing the product of the invention, the affinity of ammonium chloride particularly to magnesium chloride is used, wherein the raw materials to be used can be *e.g.* magnesium chloride waste solutions from potassium chloride industry, normally originating from carnallite and possibly containing alkali bromides; natural deposits, such as carnallite deposits of the Dead Sea; or corresponding solutions which contain the desired mineral components in ratios corresponding to the desired product composition or which can, by suitable processing, made to correspond to the same.

In industrial methods for preparing the product of the invention, it is advantageous to use a continuous process in which *e.g.* an alkaline earth metal ammonium chloride hydrate, or its form containing potassium in addition to ammonium, is brought, after being separated *e.g.* by centrifugation, to a drying line, and the mother liquor is returned to the stage of the process in which it is supplemented *e.g.* with quantities corresponding to the material losses of the raw materials, possibly in the form of solutions, preferably preheated, after which the mixture is concentrated possibly in underpressure, cooled down and brought to the separation stage again. The salt products in question do not form any boiler scale like crusts on the walls of the concentration apparatus, and they are thus well suited for the described process.

## 13

One method for preparing the food salt product according to the invention is solid state processing, in which an alkaline earth metal chloride or chlorides and ammonium chloride are brought together in a solid state, possibly together with sodium chloride and/or potassium chloride.

5 To increase the contact surface of the crystals, the mixture is agitated, ground or pulverized *e.g.* in a bead mill, ball mill, or the like, possibly in a continuous process. If necessary, the fine-ground product is allowed to hydrate under normal conditions, after which the product is *e.g.* granulated, when desired.

10

The nutritional salt product according to the invention is intended to reduce the daily intake of sodium, whose quantity is considerably high, particularly when industrially prepared and packed foodstuffs are used in Western countries. On the other hand, the food salt product is

15 intended to eliminate possible deficiencies of potassium and magnesium, of which minerals particularly the former has an unquestionable effect reducing the blood pressure. Both of the minerals are primarily intracellular, wherein their need is the greatest during pregnancy, adolescence, sports training, or another stress.

20

The components of the physiological salt product of the invention, correcting salting defects in food, can be proportioned within certain limits, for example according to the embodiment examples to be presented hereinbelow, taking into account the new upper limit for the content of

25 potassium chloride set by the Scientific Committee for Food of the EC Commission, which is less than 30 wt-% of the total salt content of the product and which takes into account possible potassium intolerance caused by renal failure.

25

30 To evaluate the medical properties of a salt formulation according to the invention, a test of 5 days was made on five healthy young persons. In the food consumed by the test persons, salt with the following formula was systematically added instead of sodium chloride:

35

29% NaCl

36% KCl

35%  $\text{MgNH}_4\text{Cl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$

As a result of the test, it was found that the above-described salt product was absorbed intestinally without side effects and caused a decrease in the average urinal sodium content from the level of 114.8 mmol/l ( $\delta$  41.0) to the level of 50.4 mmol/l ( $\delta$  32.9) and, correspondingly, an increase in the magnesium content from the level of 4.50 mmol/l ( $\delta$  1.78) to the level of 5.48 mmol ( $\delta$  2.82). Furthermore, it was significant in the results that the average systolic blood pressure of the test persons decreased from the level of 112.2 mmHg ( $\delta$  10.8) to the level of 105.6 mmHg ( $\delta$  6.99). In the above values,  $\delta$  indicates standard deviation.

The following examples describe the technique relating to the invention and some typical salt formulations according to the invention.

In the examples on preparing alkaline earth metal components, for characterizing the products, the following analytical methods are used:

	Mg	complexometric, EDTA
20	NH <sub>4</sub>	Kjeldahl method
	Cl	AgNO <sub>3</sub> , adsorption indicator method

The pH of the products is determined from a 2 % aqueous solution.

### 25 **Example 1**

This example describes the dependence of the properties of ammonium carnallite as the product on the concentration of the mother liquor.

30 a) 1.0 mol (53.5 g) of ammonium chloride was dissolved in 100 ml of water, with heating. The obtained solution was added by mixing to a heated solution which contained 1.0 mol (203.3 g) of the compound  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  dissolved in 50 ml of water. The obtained mixture was cooled, filtered by suction, and dried.

35 Yield: 124.4 g (48.5 %) of the compound  $\text{MgNH}_4\text{Cl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$

Upon evaporation of the mother liquor obtained as a filtrate to half of its original volume, 63.3 g of the same compound was obtained.

15

Total yield: 188.2 g /73.3 %), pH 5.27

Analytical values for the product: Mg 8.57 %  
NH<sub>4</sub> 8.96 %  
Cl 43.8 %

5

The product contains some coprecipitated ammonium chloride.

b) 1.0 mol (53.5 g) of ammonium chloride and 1.0 mol (203.3 g) of the compound MgCl<sub>2</sub> × 6H<sub>2</sub>O were added to 100 ml of water. The mixture was boiled refluxed to complete the solubility and allowed to cool down. The separated crystal mass was filtered by suction and dried.

Yield: 151.2 g (59.0 %), white crystal mass with a pleasant, slightly acid taste.

15

pH of the product 5.34

Analytical values for the product: NH<sub>4</sub> 7.23 %  
Mg 9.12 %

Taking into account the error limits of the analysis methods, the product has a composition corresponding to the structural formula MgNH<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub> × 6H<sub>2</sub>O.

20

## Example 2

25

1.0 mol (53.5 g) of ammonium chloride was dissolved by heating to 100 ml of water. When the temperature was 60°C, 1.0 mol (219.0 g) of the compound CaCl<sub>2</sub> × 6H<sub>2</sub>O was added to the mixture. The mixture was cooled, filtered by suction, and dried.

Yield: 110.5 g (40.8 %) of hydrate forms of calcium ammonium chloride. When the mother liquor was evaporated to the half of its original volume, 56.5 g of the same product was obtained.

30

Total yield: 167.0 g (61.7 %)

Analysis: Ca 15.3 %

35

**Example 3**

5 The aim of the example is to describe such a unit process method for preparing ammonium carnallite, in which it is desired to give the product a higher pH value than the product of example 1b).

However, the process of example 1b) was repeated in that 2.5 ml of 5 % ammonium hydroxide was added to the mother liquor. The easily filtratable crystal mass was separated from the mother liquor by suction, and the obtained product was dried at a temperature of 60°C.

10 Yield: 151.3 g (58.9 %) of cubical crystals and their agglomerates with a pleasant salty taste.

The pH of the product was 5.83 and the analytical values were:

15	NH <sub>4</sub>	7.50 %
	Mg	9.26 %

**Example 4**

20 The aim of the example is to describe a process of preparing ammonium carnallite in an advantageous manner in industrial scale, in which it is desired to give the product a higher pH than the value of example 3.

25 107.0 g (2.0 mol) of ammonium chloride and 406.6 g (2.0 mol) of the compound  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  were dissolved by heating to 450 ml of water which contained 10 ml of 5 % ammonium hydroxide. The solution was concentrated in underpressure by means of a rotary evaporator until the quantity of distilled water was 290 ml. The separated crystal mass was filtered by suction, dried at room temperature, and the filtrate was  
30 recovered to be re-used.

Yield: 345.5 g (61 %) of a crystal mass with a pleasant salty taste.

The pH of the product was 6.18 and the analytical values were:

35	NH <sub>4</sub>	7.32 %
	Mg	9.23 %

**Example 5**

5 The example describes a situation in which a hygroscopic component is coprecipitated to the ammonium carnallite to be prepared. The product obtained is a calcium-containing non-hygroscopic sprinklable salt component.

10 53.5 g (1.0 mol) of ammonium chloride, 203.3 g (1.0 mol) of the compound  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  and 21.9 g (0.1 mol) of the compound  $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  were dissolved by heating to 225 ml of water which contained 5 ml of 5 % ammonium hydroxide. The solution was concentrated in underpressure by means of a rotary evaporator until the quantity of the distillate was 145 ml. The separated crystal mass was filtered under suction and dried at a temperature of 70°C.

15 Yield: 184.2 g (66 % of the starting materials) of a white crystal mass with a wide salty taste. The pH of the product was 6.44, and the analytical values were:

	$\text{NH}_4$	6.84 %
	Cl	41.60 %
20	Mg	8.52 %
	Ca	1.47 %

**Example 6**

25 The example describes a situation in which a synthetically formed salt corresponding to natural potassium carnallite is combined with ammonium carnallite, and a non-hygroscopic carnallite mixture is obtained with an exceptionally low  $\text{NH}_4$  content.

30 a) 53.5 g (1.0 mol) of ammonium chloride, 74.5 g (1.0 mol) of potassium chloride, and 406.6 g (2.0 mol) of the compound  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  were dissolved by heating into 450 ml of water which contained 5 ml of 5 % ammonia solution. The solution was concentrated in underpressure with a rotary evaporator until the quantity of the distillate was 265 ml.  
35 The separated crystal mass was filtered by suction and dried at a temperature of 70°C.

18

Yield: 390.5 g (73 %) of a white crystal mass with a light salty taste.  
The pH of the product was 6.10, and the analytical values were:

	NH <sub>4</sub>	3.55 %
	Mg	8.53 %
5	Cl	40.4 %

Taking into account the error limits of the analysis methods, the product corresponds relatively well to the structural formula  $\text{MgCl}_2 \times 0.5 \text{NH}_4\text{Cl} \times 0.5 \text{KCl} \times 6\text{H}_2\text{O}$ .

10

b) 26.8 g (0.5 mol) of ammonium chloride, 37.3 g (0.5 mol) of potassium chloride and 203.3 g (1.0 mol) of the compound  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  were dissolved by heating into 230 ml of water which contained 2.5 ml of 5 % ammonia solution. To the solution was added the filtrate (165 ml) from the embodiment example 6a, after which the solution was concentrated in underpressure by a rotary evaporator until the quantity of the distillate was 240 ml. The separated crystal mass was filtered by suction and dried at a temperature of 65°C.

15

Yield: 320.5 g (78 %) of a salt product with a pleasant taste.  
The pH of the product was 5.94, and the analytical values were:

	NH <sub>4</sub>	3.45 %
	Mg	9.10 %
	Cl	39.9 %

25

Taking into account the error limits of the analysis methods, the product corresponds very well to the structural formula  $\text{MgCl}_2 \times 0.5 \text{NH}_4\text{Cl} \times 0.5 \text{KCl} \times 6\text{H}_2\text{O}$ .

### 30 Example 7

This example describes a situation in which an organic complex is formed of alkaline earth ammonium chloride to have a particularly good absorption capacity.

35

53.5 g (1.0 mol) of ammonium chloride, 75.1 g (1.0 mol) of glycine, and 219.1 g (1.0 mol) of the compound  $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  were dissolved by



19

heating into 200 ml of water. The solution was concentrated to almost dry state in underpressure by means of a rotary evaporator. The moist crystal mass was carefully dried in a microwave oven.

- 5 Yield: 257.2 g of a white crystal mass of small particles corresponding to the formula  $\text{CaNH}_4\text{Cl}_3 \times \text{Gly} \times \text{H}_2\text{O}$ . The product had a slightly sweet, salty taste. Its pH was 5.47, and the analytical values were:

	$\text{NH}_4$	6.73 %
	Ca	15.35 %
10	Cl	40.13 %

### Example 8

- 15 The example describes a typical Na/K/Mg food salt formulation according to the invention. The middle column shows the amount of the material in milliequivalents with an assumed daily salt intake of 10 g, and the right-hand column shows the daily dose of the corresponding ion in milligrams. The new recommendation on the maximum content of potassium chloride, less than 30 wt-%, is taken into account in the
- 20 formulation.

	wt-%	mmol	mg
NaCl	36	61.6	1420
KCl	29	38.9	1520
$\text{MgNH}_4\text{Cl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	35	13.6	330

- 25 When the mmol and mg values of the above table are compared with the RDA values of magnesium presented in the introduction of the invention, it can be stated that the physiological objectives set for the invention can be achieved. Thus, the content of magnesium salt in the food salt formulation containing a chloride of sodium and/or potassium is advantageously at least 2.5 wt-%, preferably at least 3.0 wt-%, calculated as magnesium.

30

**Example 9**

5 The example describes a typical calcium-containing Na/K/Mg food salt product in which the ratio of magnesium and calcium is close to the corresponding average value in sea water. In this example, calcium is present in an easily absorbable complex form. The references in the table are the same as in example 8.

	wt-%	mmol	mg
NaCl	30	51.3	1180
KCl	29	38.9	1520
MgNH <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> × 6H <sub>2</sub> O	35	13.6	330
CaNH <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> × Gly × H <sub>2</sub> O	6	2.33	93

10 **Example 10**

15 The example describes a typical N/K/Mg food salt product in which the NH<sub>4</sub> content is made exceptionally low by using a mixed form of ammonium and potassium carnallites as the alkaline earth metal component, prepared in mole ratios of 1:1. The references in the table are the same as in the previous examples.

	wt-%	mmol	mg
NaCl	38	65.0	1495
KCl	24	32.2	1260
MgCl <sub>2</sub> × 0,5 NH <sub>4</sub> Cl × 0,5 KCl × 6H <sub>2</sub> O	38	14.2	345

20 In the example formulation, the content of potassium chloride is reduced, because the carnallite mixture contains 7.1 mmol of potassium. Thus, the total content of KCl becomes 39.3 mmol, which corresponds in the formulation to the percentual content of 29.3 % of KCl, which is less than the present recommendation limit of 30 %.

Claims:

1. A physiological food salt product containing an alkaline earth metal component, **characterized** in that said product contains one or more hydrate forms of magnesium ammonium chloride and/or calcium ammonium chloride having the general formula  $MNH_4Cl_3 \times XH_2O$ , in which formula M is Mg or Ca and X is the number of molecules of water of crystallization.
2. The product according to claim 1, **characterized** in that X is within the range from 4 to 6.
3. The product according to claim 1 or 2, **characterized** in that the magnesium ammonium chloride and/or the calcium ammonium chloride is in a complex form.
4. The product according to claim 3, **characterized** in that the complexing compound is a hydroxy-carboxylic acid and/or its salt, or an amino acid and/or its derivative.
5. The product according to claim 1 or 2, **characterized** in that the general anhydrous formula of the salt contained in the product is  $aMg \times bCa \times NH_4Cl_3$ , in which  $a + b = 1$ , and a and b are greater than 0, and in which part of the ammonium can be replaced with potassium.
6. The product according to claim 1 or 2, **characterized** in that the general anhydrous formula of the salt contained in the product is in the type  $MgNH_4Cl_3 \times eCaCl_2$ , in which e is preferably not greater than 0.2 and in which part of the ammonium can be replaced with potassium.
7. The product according to claim 1 or 2, **characterized** in that the general anhydrous formula of the salt contained in the product is  $Mg \times cNH_4 \times dK \times Cl_3$ , in which  $c + d = 1$ , and c and d are greater than 0, preferably so that  $c \geq 0.5$ .
8. The product according to any of the preceding claims, **characterized** in that it contains sodium chloride and/or potassium chloride.

9. The product according to claim 8, **characterized** in that the content of magnesium ammonium chloride in the mixture is at least 2.5 wt-%, preferably at least 3.0 wt-%, calculated as magnesium.
- 5 10. The product according to any of the preceding claims, **characterized** in that it contains materials which are advantageous to vital functions, such as micronutrients, vitamins, flavonoids, steroids, or the like.
- 10 11. The product according to any of the preceding claims, **characterized** in that it contains as additives affecting primarily the taste of the product carbohydrates or their polymeric forms, spices, herbs, acidity regulators, glutamates, proteins, protein hydrolysates, or the like.
- 15 12. A nutrient substance, a semi-finished product, a processed food product, a food portion, or the like, **characterized** in that a food salt product according to any of the preceding claims has been used, in solid form or in a solution, in its processing and/or preservation.
- 20 13. A method for preparing a food salt product containing an alkaline earth metal component, **characterized** in that an alkaline earth metal chloride and ammonium chloride are brought together in a solution form, wherein a precipitate is formed which contains one or several hydrate forms of an alkaline earth metal ammonium chloride, having the
- 25 general formula of  $MNH_4Cl_3 \times XH_2O$ , in which formula M is Mg or Ca and X is the number of molecules of water of crystallization, and the obtained precipitate is separated from the mother liquor.
- 30 14. The method according to claim 13, **characterized** in that the precipitation is performed in a continuous process, returning the mother liquor after the separation of the precipitate to the stage in which it is supplemented with the alkaline earth metal chloride and ammonium chloride.
- 35 15. The method according to claim 13, **characterized** in that the solution form contains both magnesium chloride and calcium chloride to include calcium in the product.

16. The method according to claim 13, **characterized** in that the solution form contains a chloride of potassium, such as KCl, or potassium carnallite  $\text{MgKCl}_3$  which also constitutes the alkaline earth metal chloride component.
17. The method according to any of the preceding claims 13 to 16, **characterized** in that the pH of the mother liquor is adjusted by means of a hydroxide, particularly potassium or ammonium hydroxide, particularly to adjust the crystallization of free ammonium chloride.
18. A method for preparing a physiological food salt product containing an alkaline earth metal component, **characterized** in that an alkaline earth metal chloride and ammonium chloride are brought together in a solid state possibly together with sodium chloride and/or potassium chloride, and the mixture is agitated, ground, or pulverized *e.g.* in a ball mill or the like, and the obtained product is possibly granulated.

1/2

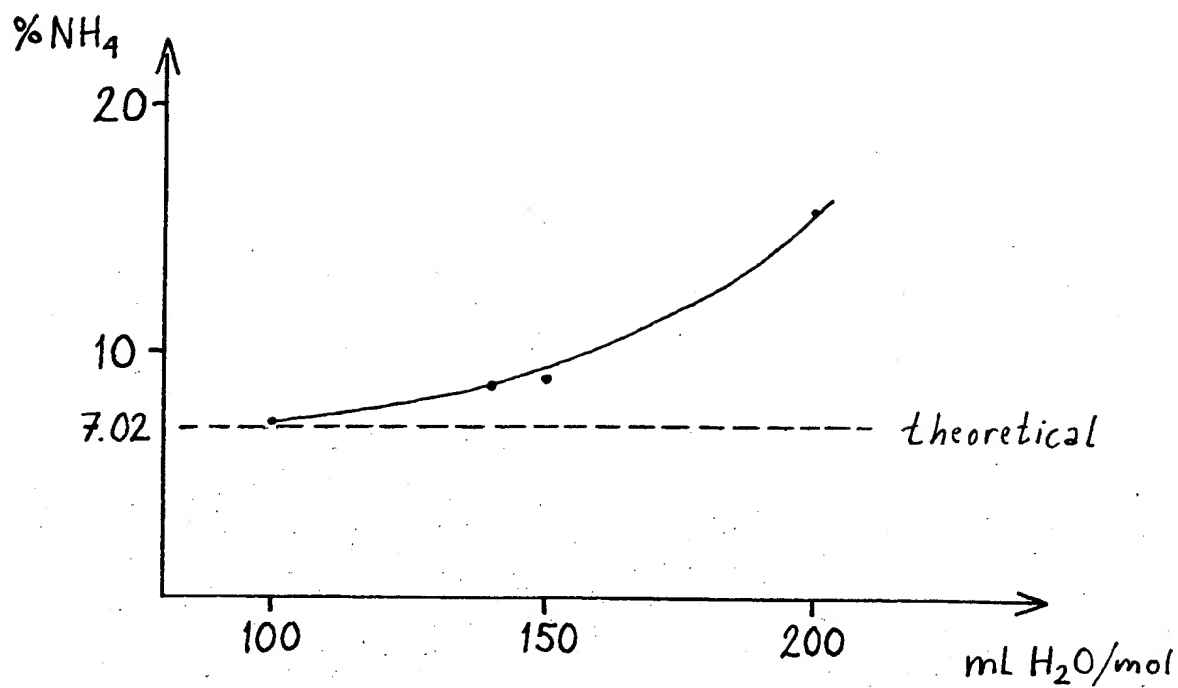


Fig. 1

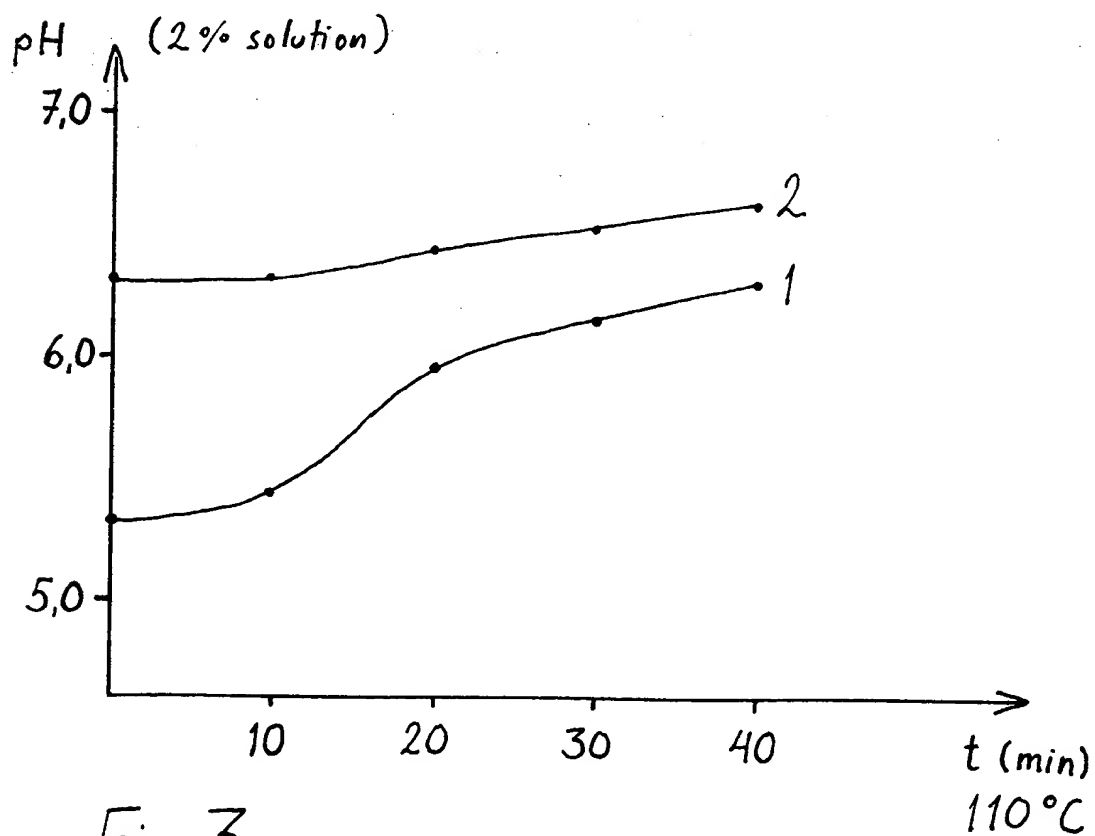


Fig. 3

2/2

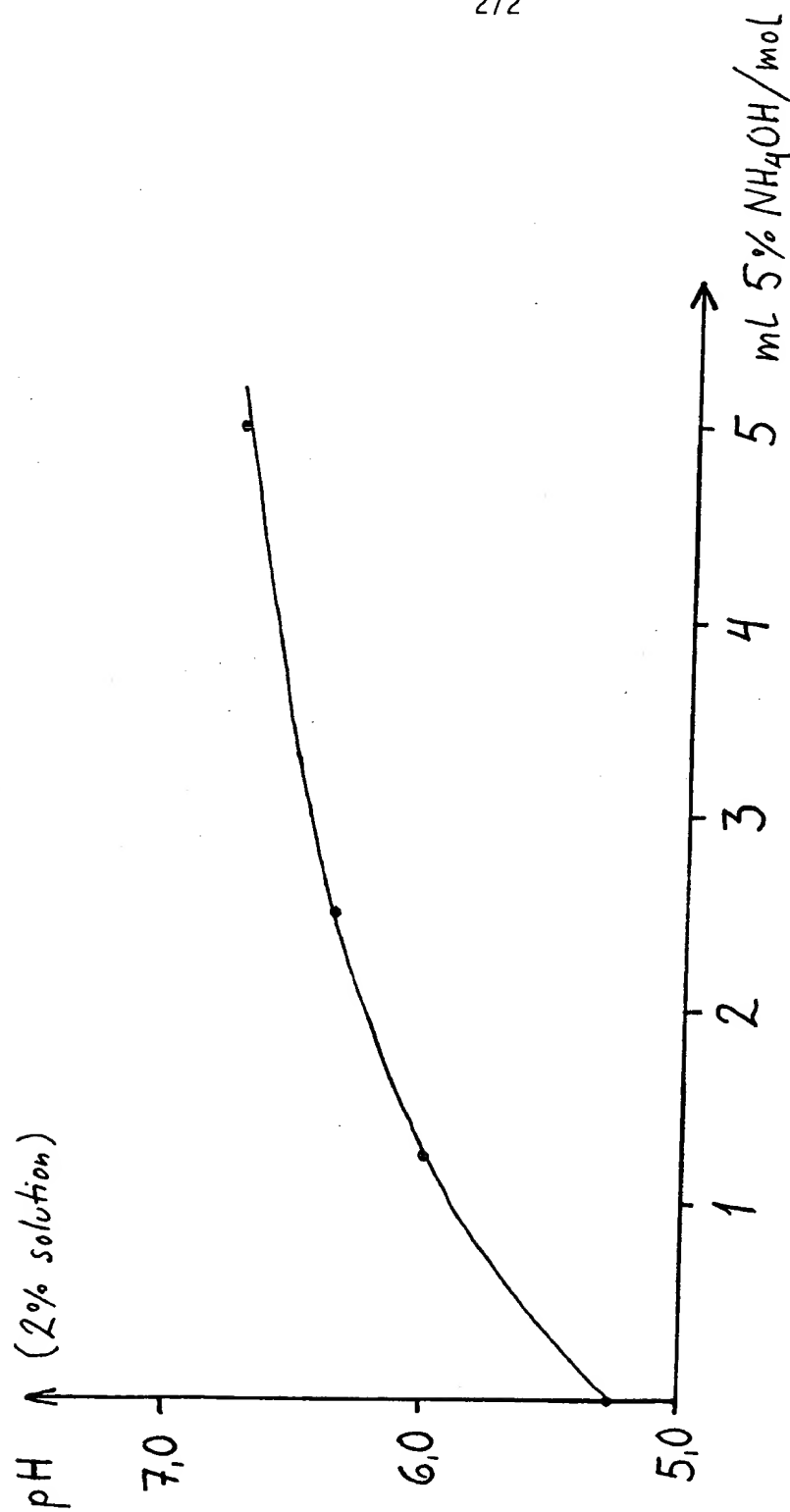


Fig. 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FI 00/00018

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7: A23L 1/237

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7: A23L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

SE,DK,FI,NO classes as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 351845 A (KALI-FORSCHUNGS-ANSTALT, G.M.B.H.), 2 July 1931 (02.07.31)	1-12,18
X	--	13-17
Y	File Wpi, Derwent accession no. 1981-50875D, TOA GOSEI CHEM IND LTD: "Compsn. for maintaining food freshness - contains oxygen absorbent, hygroscopic or deliquescent alkaline earth metal salt and bi:carbonate"; & JP,A,56061981, 19810527	1-12,18
X	DE 1567937 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY), 1 October 1970 (01.10.70)	1-12
	--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 May 2000

Date of mailing of the international search report

25 -05- 2000

Name and mailing address of the ISA/

Swedish Patent Office

Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM

Facsimile No. +46 8 666 02 86

Authorized officer

Eva Johansson/Eö

Telephone No. +46 8 782 25 00



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FI 00/00018

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	File WPI, Derwent accession no. 1972-78346T, TOKUYAMA SODA KK: "Anhydrous magnesium chloride prodn - from ammonium chloride and magnesium hydroxide"; & JP,A,47027195, DW197249 --	13-17
A	WO 8809131 A1 (STAUFFER MANAGEMENT COMPANY), 1 December 1988 (01.12.88) --	1-18
A	WO 9000522 A1 (AB HANSON & MÖHRING), 25 January 1990 (25.01.90) -----	1-18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

02/12/99

International application No.

PCT/FI 00/00018

Patent document cited in search report			Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB	351845	A	02/07/31	NONE		
DE	1567937	A	01/10/70	NONE		
WO	8809131	A1	01/12/88	EP	0374154 A	27/06/90
				JP	3502161 T	23/05/91
WO	9000522	A1	25/01/90	AT	128697 T	15/10/95
				AU	3981089 A	05/02/90
				DE	68924489 D,T	07/03/96
				EP	0441786 A,B	21/08/91
				SE	0441786 T3	
				JP	3505969 T	26/12/91
				SE	465669 B	14/10/91
				SE	8802635 A	16/01/90